

**THÈSE DE DOCTORAT**

Présentée par

**Ikrame ES-SAIDI**

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux et Environnement

***Valorisation des phosphates naturels et leurs matériaux dérivés  
pour des applications environnementale et énergétique***

Soutenue le 01/10/2022

**Devant le jury :**

<b>M'hamed TAIBI</b>	PES, Université Mohamed V, ENS RABAT	Président / Rapporteur
<b>Abdelouahhab ZERIOUH</b>	PES, l'Ecole Royale Navale, Casablanca	Rapporteur/ Examineur
<b>Said LAASRI</b>	PH, Université Chouab Doukkali ENSA, El Jadida	Rapporteur/ Examineur
<b>Lofti RGHIQUI</b>	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences RABAT	Rapporteur/ Examineur
<b>Mohamed SAADI</b>	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences RABAT	Examineur
<b>Samira TOUHTOUH</b>	PH, Université Chouab Doukkali ENSA, El Jadida	Examinatrice
<b>Abdelaziz LAGHZIZIL</b>	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences RABAT	Directeur de thèse

**Année universitaire : 2022/2023**

## *I. Dédicace*

A mon père

A ma mère

A ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Mes remerciements vont également aux enseignants-chercheurs et mes camarades du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail, en particulier Jihane, Abdeladim et Meryem et ceux du département de chimie.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents et à ma famille qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humanité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

## *II. Avant propos*

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été réalisé à la Faculté des Sciences de Rabat au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), sous la direction du Professeur **Abdelaziz LAGHZIZIL**.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le professeur **Abdelaziz LAGHZIZIL**, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience et pour son suivi et ses conseils judicieux.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Jean-Michel NUNZI**, Professeur à l'université de Queens Canda qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour sa collaboration et l'intérêt qu'il a donné à ce travail.

Je remercie profondément Monsieur **M'Hamed TAIBI**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je suis honorée que Monsieur **Abdelouahhab ZERIOUH**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Ecole Royale Navale de Casablanca ait accepté d'être rapporteur de cette thèse et membre du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Said LAASRI**, Professeur Habilité à l'ENSA d'El Jadida d'avoir accepté de rapporter cette thèse et de participer au membre de jury.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur **Lotfi RGHIOUI**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, autant que rapporteur de cette thèse et pour sa présence parmi les membres de Jury afin de juger le contenu de ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Mohamed SAADI**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je suis honorée également Madame **Samira TOUHTOUH**, Professeur-Habilitée à l'ENSA d'El Jadida d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de participer au membre de jury.

Je tiens à remercier les membres de l'UATRS-CNRST, en particulier Monsieur Boujmaâ JABER pour leur aide à la caractérisation et à l'analyse chimique de quelques produits présentés dans ce travail, sans oublier de remercier Philippe Barboux de l'institut Paritech de Paris pour son accueil dans son laboratoire.

### ***III. Résumé***

Cette étude porte sur la valorisation des phosphates naturels marocains pour des applications environnementale et énergétique. Le traitement thermique et chimique de ces minerais permet de contrôler la composition chimique des matériaux préparés et de conférer à ces matériaux un caractère conducteur ionique. La caractérisation des phosphates naturels bruts et modifiés est effectuée à l'aide de techniques variées capables d'identifier leurs propriétés structurales et morphologiques. L'efficacité adsorptive des phosphates naturels bruts vis-à-vis de la rétention des ions métalliques ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Cr^{3+}$ ) a été étudiée dans ce travail. Les divers paramètres qui affectent le processus d'adsorption des ions métalliques ont été discutés. Dans les conditions opératoires utilisées et les modélisations effectuées sur les résultats obtenus, nous avons pu mettre en oeuvre une bonne affinité chimique des phosphates naturels marocains vis-à-vis des polluants choisis. Une telle comparaison de leur pouvoir d'adsorption a été établie. Quant au secteur de l'énergie, le développement d'électrolytes solides dérivés du phosphate naturel pour les accumulateurs électrochimiques « tout-solide » est également achevé. Les propriétés électriques des céramiques obtenues ont été étudiées par la méthode de la spectroscopie d'impédance complexe. Des changements structurels et morphologiques ont été observés en augmentant la teneur en sodium dans les électrolytes préparés à différentes teneurs en sodium insérées. Les électrolytes céramiques synthétisés ont une conductivité ionique relativement élevée à 400°C avec une faible énergie d'activation. Il ressort de cette étude que la conduction ionique des minéraux traités thermiquement est due à la mobilité des fluorures dans la structure de la fluorapatite obtenue après traitement thermique alors qu'elle devient importante pour les matériaux dopés au sodium liée à la mobilité de ce dernier localisé préférentiellement en site Ca(I).

#### ***IV. Abstract***

This study focuses on the valorization of Moroccan natural phosphates for environmental and energy applications. The thermal and chemical treatment of these ores makes it possible to control the chemical composition of the materials prepared giving an ionic conductive character. The characterization of raw and modified natural phosphates is carried out using various techniques able to identify their structural and morphological properties. The adsorptive efficiency of crude natural phosphates versus metal ions ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ ) has been studied. Several parameters affect the metal immobilization have been discussed. Under the used conditions, a good chemical affinity of the Moroccan natural phosphates versus the selected pollutants was recognized. A comparison of their adsorption efficiency has been established. For the energy sector, the solid electrolytes derived from thermally phosphate rock for stable electrochemical accumulators have also been developed. The electrical properties of the ceramics obtained were studied by complex impedance spectroscopy. Structural and morphological changes were observed by increasing the sodium content in the prepared electrolytes exhibiting a high ionic conductivity at  $400^{\circ}\text{C}$  with low activation energy. It appears that the ionic conduction of the thermally treated minerals is due to the  $\text{F}^{-}$  mobility in the fluorapatite whereas it becomes high for the Na-doped materials linked to the  $\text{Na}^{+}$  mobility located preferentially at the Ca(I) sites.

## Sommaire

<b>I. Dédicace</b> .....	ii
<b>II. Avant propos</b> .....	iii
<b>III. Résumé</b> .....	iv
<b>IV. Abstract</b> .....	v
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur la valorisation des phosphates pour des applications environnementales et énergétiques</b> .....	5
<b>I. Introduction</b> .....	6
<b>II. Production mondiale de phosphate naturel</b> .....	7
II.1. Types de gisements phosphatés dans le monde.....	8
II.2. Répartition stratigraphique des dépôts phosphatés au Maroc.....	9
II.3. Principaux bassins phosphatés marocains.....	9
<b>III. Valorisation des phosphates naturels et synthétiques</b> .....	10
III.1. L'usage du phosphate dans l'agriculture durable.....	11
III.2. Application médicale des hydroxyapatites synthétiques.....	11
III.3. Application environnementale.....	12
III.3.1. Cas des micropolluants organiques.....	14
III.3.2. Cas des métaux lourds.....	16
III.3.2.1. Sources et devenir des contaminants métalliques dans l'environnement.....	16
III.3.2.2. Toxicité des métaux et leurs conséquences sur les écosystèmes.....	17
III.3.2.3. Comportements physico-chimiques des métaux à l'interface solide – liquide.....	18
<b>IV. Techniques de traitements des eaux usées</b> .....	19
IV.1. Étude de l'adsorption dans un système solide-liquide.....	21
<b>IV.2. Etude comparative de l'élimination des métaux lourds en milieux aqueux par adsorption sur quelques adsorbants</b> .....	23
<b>IV.3.1. Stabilisation des métaux lourds dans les sols par les apatites</b> .....	24
IV.3.2. Traitement des eaux.....	26
<b>V. Electrolytes solides à application énergétique</b> .....	28
VII.1. Electrolyte de type fluorine.....	32
VII.2. Electrolytes de type oxydes.....	34
VII.3. Electrolytes au lithium et sodium.....	35
VII.4. Electrolytes à base d'apatites.....	36
<b>Chapitre II : Propriétés physico-chimiques des phosphates naturels marocains</b> .....	43
<b>Introduction</b> .....	44
<b>I. Préparation des échantillons</b> .....	44

<b>II. Etude comparative du phosphate naturel de Benguéir et de Khouribga</b> .....	45
II. 1. Examen par diffraction des rayons X (DRX) .....	45
II. 2. Examen par spectroscopie infrarouge.....	48
II. 3. Analyses thermiques .....	50
II. 4 : Analyses chimiques des phosphates naturels .....	54
II.5. Observations par Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	56
II.5. Mesure de la surface spécifique du phosphate naturel par la méthode BET .....	57
<b>III. Charge et réactivité de la surface des solides</b> .....	58
III.1. Suivi de pH en solution aqueuse .....	58
III.2. Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pcn}$ ) .....	59
III.3. Dissolution du minerai en milieu acide .....	61
<b>IV. Application environnementale</b> .....	63
IV. 1. Mode opératoire .....	64
IV.2. Etude cinétique.....	64
IV.3. Effet de la concentration initiale du métal en solution .....	69
<b>Chapitre III : Comportements électriques des nouveaux minéraux phosphatés traités thermiquement et chimiquement</b> .....	73
<b>I. Introduction</b> .....	74
<b>II. Préparation des électrolytes solides à base de phosphate naturel</b> .....	74
II.1. Cas des phosphates naturels thermiquement modifiés.....	75
II.2. Procédé de préparation des phosphates naturels modifiés au sodium .....	75
<b>III. Etude comparative des propriétés physico-chimiques des phosphates naturels Khouribga et Benguéir thermiquement traités</b> .....	75
III.1. Examen par diffraction aux rayons des phosphates calcinés.....	75
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons calcinés .....	78
III.3. Analyses chimiques des échantillons .....	80
<b>IV. Caractérisation des matériaux dérivés de phosphate naturel chimiquement modifiés</b> .....	81
IV.1. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX) .....	81
IV.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	83
IV.3. Analyse morphologique par MEB.....	84
IV.4. Analyses chimiques.....	85
IV.5. Analyse par spectroscopie RMN à l'état solide .....	86
<b>V. Etude des propriétés électriques des matériaux de phosphate préparés</b> .....	88
V.1. Principe de mesure de la conductivité ionique par la spectroscopie d'impédance complexe ....	88
V.2 Grandeurs ohmiques et capacitifs obtenus des diagrammes de Nyquist. ....	89
V.2.1. Impédance d'une résistance R .....	89

V.2.2. Impédance d'une capacitance C .....	90
V.2.3. Impédance d'une inductance L.....	90
V.2.4. Impédance d'un circuit RC en série.....	90
V.2.5. Impédance d'un circuit RC en parallèle .....	90
V.3. Conductivité électrique et relation d'Arrhenius .....	92
V.4. Considérations expérimentales pour les mesures d'impédance des matériaux préparés.....	93
V.4.1. Description du montage expérimental.....	93
V.4.2. Préparation des échantillons pastilles pour les mesures électriques .....	94
V.5. Description des diagrammes d'impédance des électrolytes solides PNB et PNK.....	95
V.6. Détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation à partir des mesures d'impédance : cas des électrolytes solides PNB et PNK.....	99
<b>VI. Evolution des propriétés électriques des phosphates dopés par le sodium : cas des électrolytes solides wNaPN .....</b>	<b>101</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>106</b>
<b>Références .....</b>	<b>112</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Répartition des réserves de phosphate naturel (2009).....	7
<b>Figure 2</b> : Schéma structural du Maroc et localisation des bassins phosphatés marocains. ....	10
<b>Figure 3</b> : Comportement du polluant dans son environnement.....	13
<b>Figure 4</b> : Adhésion des molécules sur la surface de l'adsorbant.....	22
<b>Figure 5</b> : Représentation schématique des étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption dans une structure poreuse.....	22
<b>Figure 6</b> : Protocole d'épuration des eaux usées.....	27
<b>Figure 7</b> : Saut du porteur de charges entre l'anode et la cathode.....	30
<b>Figure 8</b> : Variation de la conductivité ionique en fonction de la température des meilleurs électrolytes fluorés ( $M_{1-x}A_xF_{2+x}$ : traits pointillés ; $Ln_{1-x}M_xF_{3-x}$ : traits pleins). ....	33
<b>Figure 9</b> : Cellule et Mode de fonctionnement d'une pile SOFC. ....	34
<b>Figure 10</b> : Structure de la maille de la fluorapatite. ....	37
<b>Figure 11</b> : Evolution de la conductivité ionique selon la formulation des oxyapatites $RE_{10}(SiO_4)_6O_3-Re$ (Re=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). ....	38
<b>Figure 12</b> : Diagrammes de diffraction des rayons X du phosphate naturel de Benguérir à différentes températures de calcination. ....	47
<b>Figure 13</b> : Spectres IR des phosphates naturels comparés à celui d'hydroxyapatite phosphocalcique. ....	49
<b>Figure 14</b> : Courbes ATG (a) et ATD (b) des phosphates naturels PNB et PNK étuvés. ....	52
<b>Figure 15</b> : Images MEB et leur analyse EDX réalisées sur trois zones de la surface de l'échantillon de PNK étuvé montrant l'hétérogénéité de la surface correspondante ....	55
<b>Figure 16</b> : Images MEB des deux phosphates naturels (a) Benguérir et (b) à deux résolutions différentes.....	57
<b>Figure 17</b> : Isothermes d'adsorption-désorption de $N_2$ sur les phosphates naturels PNB et PNK étuvés à $100^\circ C$ .....	58
<b>Figure 18</b> : Variation du pH en fonction du temps de contact des suspensions des phosphates PNB et PNK étuvés et calcinés à $600^\circ C$ avec l'eau. Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux. ....	59

<b>Figure 19</b> : Points isoélectriques des phosphates naturels PNB et PNK étuvés à 100°C. ....	60
<b>Figure 20</b> : Dissolution des phosphates naturels PNB et PNK en fonction du pH en milieu HNO <sub>3</sub> . ...	62
<b>Figure 21</b> : Effet du temps d'incubation sur l'adsorption des métaux sur les phosphates naturels (a) Benguérir PNB et (b) Khouribga PNK. (C <sub>0</sub> =100 ppm), pH=5, dose = 2g L <sup>-1</sup> , T = 22°C). ....	66
<b>Figure 22</b> : Comparaison des pouvoirs d'adsorption du phosphate PNK étuvé à 100°C et calciné à 600°C vis-à-vis des ions Pb <sup>2+</sup> et Cd <sup>2+</sup> montrant l'effet des espèces décomposées après calcination (C <sub>0</sub> =100 ppm), pH=5, dose = 2g/L, T = 22°C).....	67
<b>Figure 23</b> : Effet de la concentration initiale des métaux en solution aqueuse sur leur élimination par les phosphates naturels (a) PNB et (b) PNK .....	70
<b>Figure 24</b> : Diagrammes des rayons X de PNB à différentes températures de calcination.....	76
<b>Figure 25</b> : Diagrammes des rayons X de PNK à différentes températures de calcination.....	77
<b>Figure 26</b> : Spectres IR des phosphates naturels PNK et PNB avant et après activation thermique dans les plages de fréquences (a) [500-2500 cm <sup>-1</sup> ] et (b) [2500-4000 cm <sup>-1</sup> ] montrant l'absence des bandes OH. ....	79
<b>Figure 27</b> : Images MEB de la poudre de phosphate PNK (a) brute et (c) calcinée à 1000°C et leurs analyses EDS (b) et (d), respectivement.....	81
<b>Figure 28</b> : Diagrammes de DRX des matériaux wNaPN comparés au phosphate naturel séché à 100°C (PN100) et calciné à 900°C (PN900). ....	82
<b>Figure 29</b> : Spectres infrarouge des échantillons wNaPN comparés au phosphate naturel séché à 100°C (PN100) et calciné à 900 °C (PN900). ....	83
<b>Figure 30</b> : Images MEB/EDS de PN (a) et 10NaPN avec deux magnitudes (b) et (c). ....	84
<b>Figure 31</b> : Images MEB de 20NaPN avec trois grossissements.....	85
<b>Figure 32</b> : Spectres <sup>23</sup> Na MAS-RMN à l'état solide des échantillons wNaPN.....	87
<b>Figure 33</b> : Occupation des atomes de Ca(I) et Ca(II) dans le réseau hexagonal de la fluorapatite, (b) Migration des ions F <sup>-</sup> le long du tunnel formé par les atomes de Ca(II).....	88
<b>Figure 34</b> : (a) Schéma simplifié des comportements électriques d'une cellule tout solide soumise à une tension, (b) Circuit équivalent .....	91
<b>Figure 35</b> : Graphe de Nyquist de l'impédance et le circuit équivalent général d'une Pile tout solide. ....	92
<b>Figure 36</b> : Analyseur d'impédance MTZ-35 Biologic et emplacement de la pastille d'électrolyte analysée .....	94

<b>Figure 37</b> : Diagrammes d'impédance des échantillons PNK (a) et PNB (b) à différentes températures. .....	96
<b>Figure 38</b> : Évolution de la partie réelle de la conductivité complexe $\sigma'(\omega)$ avec la fréquence pour certaines températures des phosphates PNK(a) et PNB (b) et Conductivité comparée entre les deux phosphates (c)......	98
<b>Figure 39</b> : Courbes d'Arrhenius de la conductivité pour les matériaux PNB et PNK.....	99
<b>Figure 40</b> : (a) Sites des ions Na(I) et (b) F <sup>-</sup> dans leur tunnel.....	100
<b>Figure 41</b> : Diagrammes d'impédance complexe pour les céramiques PN (a) et 10NaPN à différentes températures (b).....	101
<b>Figure 42</b> : Évolution de la partie réelle de la conductivité complexe $\sigma'(\omega)$ avec la fréquence de PN (a) et 10NaPN (b) à différentes températures.....	102
<b>Figure 43</b> : Évolution de la partie réelle de la conductivité complexe $\sigma'(\omega)$ avec la température. ....	103
<b>Figure 44</b> : Courbes d'Arrhenius de la conductivité pour les matériaux wNaPN.....	104

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1.</b> Sources et devenir des métaux lourds ainsi que leur potentiel d'exposition humaine. ....	17
<b>Tableau 2.</b> Avantages et inconvénients des différents procédés physicochimiques conventionnels pour l'élimination des polluants des eaux. ....	20
<b>Tableau 3.</b> Développement des adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux ..	24
<b>Tableau 4.</b> Adsorption des métaux lourds sur les argiles. ....	26
<b>Tableau 5.</b> Capacité de rétention de certains métaux par différents minerais phosphatés. ....	28
<b>Tableau 6.</b> Evolution des propriétés de conduction ionique en fonction de la taille de la terre rare utilisée dans les oxyapatites lacunaires de type $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ . ....	38
<b>Tableau 7.</b> Paramètres de maille des phosphates naturels de Benguéir et de Khouribga comparés à ceux de la fluorapatite, d'hydroxyapatite de la Francolite. ....	47
<b>Tableau 8.</b> Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite. ....	49
<b>Tableau 9.</b> Pertes de masse calculées à partir des courbes ATG des phosphates PNB et PNK étuvés. ....	53
<b>Tableau 10.</b> Analyse chimique par Fluorescence aux rayons X (FRX) des principaux éléments chimiques dans les phosphates naturels de Khouribga et de Benguéir étuvés à 100°C. ....	56
<b>Tableau 11.</b> Capacités d'adsorption et temps d'équilibre pour la rétention de différents métaux par les phosphates naturels. ....	66
<b>Tableau 12.</b> Constantes cinétiques ( $k_2$ ) et capacités d'adsorption ( $q_{e,2}$ ) telles qu'obtenues à partir du modèle de pseudo second ordre approprié pour la sorption des ions métalliques par les phosphates PNB et PNK étuvés à 100°C. $R^2$ indique les coefficients de corrél. ....	68
<b>Tableau 13.</b> Paramètres de l'équation de Langmuir relatifs à l'adsorption des ions métalliques sur les phosphates PNB et PNK. ....	71

<b>Tableau 14.</b> Paramètres cristallins calculés a et c des phosphates PNB et PNK démontrant la distorsion de volume cristallin de la structure de l'apatite. ....	78
<b>Tableau 15.</b> Composition chimique des matériaux PNK et PNB .....	80
<b>Tableau 16.</b> Composition chimique des céramiques wNaPN .....	86
<b>Tableau 18.</b> Conductivité ionique à 400°C et les valeurs d'énergie $E_a$ .....	104

## **Introduction générale**

La prise de conscience des problèmes énergétiques et environnementaux est la préoccupation des politiques, des scientifiques et des industriels pour repenser la recherche des solutions les plus adaptables à l'économie de leur pays. L'évolution des technologies a dépassé toutes les espérances, mais elle a nécessité une sérieuse réflexion afin de poursuivre sa progression sur le long terme. Pour cela, l'utilisation des ressources naturelles propres à chaque pays reste un remède à prendre en considération.

Le phosphate est une ressource naturelle aux usages multiples, notamment pour produire l'acide phosphorique et des engrais. C'est une ressource importante non seulement pour notre pays, mais pour le monde entier. Le Maroc possède plus de 70% des réserves mondiales de phosphate, mais 93% de l'énergie consommée est importée.

Les phosphates naturels suscitent un grand intérêt grâce à leur composition chimique proche de celle de l'os avec une structure cristalline principale isomorphe à la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , mais leur composition chimique varie d'un site géologique à l'autre. Pour cela, nous avons entrepris des travaux consistant à mettre au point des adsorbants et des électrolytes phosphatés solides dérivés du phosphate naturel et à apporter une contribution à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Il est donc nécessaire de développer la recherche scientifique sur les matériaux phosphatés afin de contribuer au développement de nos phosphates naturels qui représentent une source de richesse naturelle pour le Maroc. Les matériaux phosphatés recherchés peuvent être à la fois des matériaux de stockage et/ou des adsorbants et des électrolytes solides pour certains générateurs électriques grâce à leur structure tridimensionnelle et l'existence de tunnels facilitant la mobilité des porteurs de charge.

L'intérêt pour la contamination des eaux et des sols par les métaux lourds est de plus en plus accru à cause de leur effet indésirable sur la santé des êtres vivants, et sur le déséquilibre des écosystèmes. Plusieurs techniques de remédiation ont été discutées dans la littérature. Pour remédier aux eaux de surface et aux sols, cela nécessite une grande quantité d'agent de traitement, ce qui nous a toujours poussés à utiliser les phosphates naturels grâce à leur abondance dans la nature avec un prix bas par rapport aux autres agents de traitement.

De plus, le secteur de l'énergie est un domaine de recherche prioritaire et d'actualité en raison des développements technologiques. Parmi ces systèmes, les accumulateurs électrochimiques (ou batteries) constituent un système de choix dont les recherches se sont

massivement orientées vers le développement de nouveaux matériaux conducteurs ioniques thermiquement et chimiquement stables (électrolytes, électrode positive, etc.). Dans ce contexte, le phosphate naturel et précisément les fluorapatites peuvent être une bonne matière première pour préparer des matériaux avec des propriétés électriques intéressantes. En effet, les phosphates naturels sont principalement constitués de fluorapatite carbonatée présentant une très large gamme de propriétés physiques et des caractéristiques chimiques et cristallographiques très variées, dues aux conditions géologiques et aux altérations après dépôt, mais contiennent des impuretés sous forme d'oxydes qui sont parfois isolés ou intimement insérés dans la phase apatitique, qui peuvent influencer les processus de valorisation de ces phosphates. Leur structure tridimensionnelle qui cristallise dans le système hexagonal est bien connue et l'existence des tunnels dans la structure de l'apatite confère à cette dernière une mobilité importante des porteurs de charge conduisant à des électrolytes conducteurs ioniques. En effet, la présence des canaux dans le réseau apatitique et le faible indice de coordination des ions mobiles dans la structure permettent d'obtenir une meilleure conduction. Pour ce faire, des traitements thermiques et chimiques de deux types de phosphate naturel provenant de deux régions marocaines ont été réalisés.

Dans le cadre de ce travail, nous avons tenté de mettre en évidence les possibilités offertes par le phosphate naturel dans le domaine de l'épuration des eaux de surface et le développement d'électrolytes solides conducteurs pour batteries « tout-solide ». Ainsi, le manuscrit que nous présentons est structuré en 3 chapitres principaux encadrés par une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre rassemble des informations générales sur la valorisation des phosphates naturels, où nous présentons des informations sur les différents polluants et les résultats décrits dans la littérature sur les propriétés cristallographiques, l'adsorption de ces géomatériaux et leurs applications. Les propriétés électriques de certains phosphates et autres matériaux conducteurs sont également brièvement décrites.

Le deuxième chapitre est consacré à l'échantillonnage de deux types de phosphate naturel extrait de deux gisements marocains et à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques adéquates, à savoir la diffraction des rayons X, l'infrarouge, l'analyse thermique (ATG/ATD), l'analyse chimique et élémentaire,

la mesure de la surface spécifique (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Le comportement acide-base et la charge de surface ont également été étudiés. Nous avons ensuite cherché à déterminer le pouvoir adsorbant de ces deux phosphates pour l'élimination des métaux lourds des milieux aqueux, qui est également abordé dans ce chapitre.

Le troisième et dernier chapitre est consacré au développement d'électrolytes solides dérivés de phosphates naturels sélectionnés. Dans la première partie de cette étude, un traitement thermique de ces phosphates naturels a été réalisé afin d'obtenir la phase minérale la plus appropriée pour être conductrice. Une telle comparaison des propriétés électriques de deux phosphates traités a été établie. Pour rendre le phosphate naturel plus conducteur, l'insertion d'ions  $\text{Na}^+$  mobiles a été réalisée. La synthèse de ces électrolytes dérivés chimiquement du phosphate naturel à faible coût est explorée dans cette étude. L'ajout de sodium augmente la conductivité de ce phosphate modifié. L'efficacité énergétique et le contrôle des mécanismes de conduction sont nécessaires non seulement dans la recherche de nouveaux conducteurs ioniques, mais aussi dans l'exploitation d'abondants minéraux phosphatés naturels.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle nous soulignons la valorisation des phosphates naturels marocains dans les domaines environnementale et énergétique.

## **Chapitre I : Généralités sur la valorisation des phosphates pour des applications environnementales et énergétiques**

## **I. Introduction**

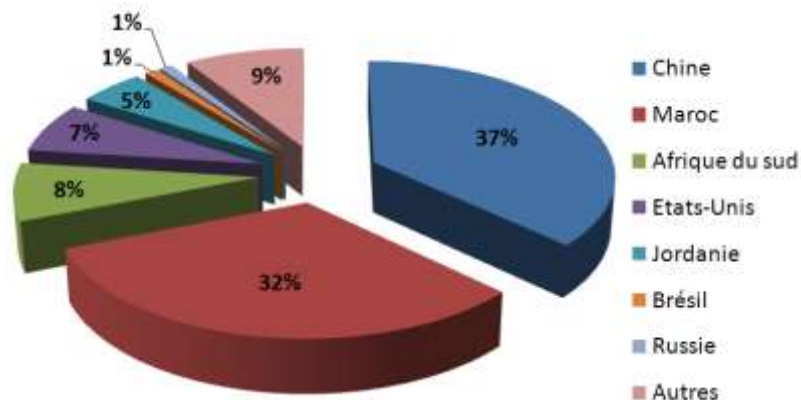
Le phosphate est une ressource naturelle aux multiples usages servant notamment à produire le phosphore sous différentes formes et de multiples applications. En plus de son utilisation à la production des engrais dans l'intérêt agricole, il intervient dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et dans le secteur industriel.

Les types de matériaux phosphatés décrits dans cette recherche s'inscrivent dans le cadre de la valorisation du phosphate naturel dans les domaines environnementaux et du secteur de l'énergie. La présence des groupements  $\text{PO}_4$  dans la structure du phosphate naturel brut ou modifié a une fonction structurante et inductive pour avoir des propriétés physico-chimiques très intéressantes. Ces propriétés sont aussi corrélées aux autres éléments chimiques dans la charpente de la matrice dudit phosphate, ce qui favorise les échanges d'ions, l'adsorption surfacique et la conduction ionique. Les apatites naturelles et synthétiques ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier par leur intense application comme catalyseurs hétérogènes [1,2], adsorbants et échangeurs d'ions [3-5] ainsi que des électrolytes conducteurs [6, 7].

Les types de phosphate naturel les plus répandus et les plus utilisés au Maroc étant les sédimentaires. En plus de la richesse en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , il se caractérise par sa réactivité et la production facile de ses composants. Des réserves de phosphate ont ainsi été découvertes en Afrique, en Amérique du Nord, au Kazakhstan, au Moyen-Orient et en Océanie, mais les plus grands gisements mondiaux se trouvent au Maroc, qui est également l'un des leaders mondiaux de l'extraction de phosphate qui dispose de plus de 70% des réserves mondiales en phosphate. Les phosphates inorganiques sont obtenus à partir de phosphate naturel, et en fonction de la qualité de la roche et de la production de l'acide phosphorique intermédiaire utilisé. Ce chapitre renferme des informations générales et l'état d'arts sur la valorisation des phosphates naturels étant des agents de la protection de l'environnement et du stockage d'énergie. Ces approches sont susceptibles d'apporter une précieuse contribution lors des futurs réexamens du minerai phosphaté.

## II. Production mondiale de phosphate naturel

Le phosphate est une ressource limitée, il est donc essentiel de l'exploiter de manière responsable et durable. Les phosphates sont des roches exogènes contenant des quantités variables en  $P_2O_5$  selon la géographie du gisement phosphaté. Les quatre principaux producteurs de phosphate sont la Chine, le Maroc, les États-Unis et la Russie produisant environ plus de 70 % du total mondial malgré le manque de données officielles sur la production et la consommation de phosphate ainsi que sur sa qualité. En effet, il n'y a aucun système mondial admis pour classer les réserves et les ressources en phosphate naturel, à l'exception d'un système développé aux États-Unis qui définit les réserves en tant que ressources identifiées en minerai extrait de manière profitable à l'aide d'une technologie existante et dans des conditions économiques spécifiques [8]. Les réserves estimées peuvent être décrites comme les quantités totales exploitables de phosphate dans le gisement. De nombreux auteurs ne font pas la distinction entre les réserves de phosphate explorables et les ressources non valorisées économiquement en raison de contraintes de qualité ou de la géographie. En se basant sur les données déclarées par des canaux officiels, la répartition des réserves de phosphate naturel est présentée sur la figure 1. Le principal problème des réserves de phosphate ne réside parfois pas dans leur estimation, mais dans l'accès à un gisement riche en  $P_2O_5$  et de qualité garantissant une transformation économiquement compétitive à l'échelle internationale.



**Figure 1** : Répartition des réserves de phosphate naturel (2009).

Or, le Maroc dispose de très grandes réserves de phosphates naturels, riches en  $P_2O_5$  avec une forte réactivité vis-à-vis des attaques acides. Un phosphate naturel réactif peut être utilisé en application directe dans la plupart des sols acides ou stressés avec une bonne efficacité. Toutefois, une stratégie marocaine d'exploitation des ressources en phosphate a été orientée vers la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés. Face au besoin et le concept de développement durable en matériaux prestigieux, la réflexion de plusieurs acteurs industriels s'est penchée à la recherche des matériaux des phosphates solides comme matériaux alternatifs pour de multiples applications. Ces activités de recherche sont centrées sur l'identification de minéraux phosphatés abondants et leur transformation en matériaux aux propriétés physico-chimiques très intéressantes.

Les phosphates naturels représentent une part importante de l'économie marocaine, qui n'a cessé de croître ces dernières années pour donner au Maroc la position de leader parmi les pays producteurs de phosphate. L'augmentation du prix de vente de ce phosphate naturel ces dernières années a incité l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) à augmenter sa production de phosphate brut et à développer de plus en plus sa valeur. Cela a permis d'implanter de nouvelles mines et usines de fabrication d'acide phosphorique en visant une stratégie de recherche et de développement de la recherche scientifique par l'implantation de laboratoires et de centres de recherche.

## **II.1. Types de gisements phosphatés dans le monde**

Les phosphates sont des roches exogènes contenant un taux relativement élevé de  $P_2O_5$ . La présence d'un gisement de phosphate dans un bassin sédimentaire dépend de plusieurs processus, notamment une source suffisante de phosphore, des conditions favorables à la formation d'apatite dans les sédiments et des conditions favorables à la concentration et à l'accumulation des minéraux phosphatés. Il existe deux familles de phosphate, dont la première a une structure d'apatite qui dépasse 28%  $P_2O_5$ , tandis que la seconde, appelée phosphorite, est constituée d'un mélange de minéraux de texture et de structure variables et surtout par sa faible teneur en phosphore. Les gisements sédimentaires sont les plus abondants en quantité et ont en général des teneurs qui dépassent les 28%  $P_2O_5$ .

Les principaux gisements phosphatés dans le monde se trouvent en Amérique du Nord (États-Unis), Afrique du Nord (Maroc, Tunisie, Algérie), en Chine et dans certains pays comme

(Russie, Togo, Sénégal et Jordanie...). Par conséquent, le Maroc, les États-Unis et la Chine sont considérés comme les plus producteurs mondiaux.

## **II.2. Répartition stratigraphique des dépôts phosphatés au Maroc**

Au Maroc, les phosphates sont les premières ressources minières, possédant les plus importants gisements des phosphates dans le monde, soit plus des trois quarts des réserves mondiales [9,10].

Ces phosphates se caractérisent par leurs localisations géographiques accessibles, leur commercialisation, leur diversité et surtout par leur forte teneur en  $P_2O_5$ . Ils accordent au Maroc une place particulière dans le marché international ; premier exportateur des phosphates avec 31,5 % en 2011 à 33,2 % en 2012 et troisième producteur. Sa production annuelle est de 28,4 millions de tonnes avec 18 millions de tonnes en 2012 à la mine de Khouribga avec une évaluation du potentiel en ressources de 56 milliards de tonnes [11].

## **II.3. Principaux bassins phosphatés marocains**

Les ressources en phosphate les plus importantes du Maroc sont réparties en plusieurs bassins phosphatés qui diffèrent les uns des autres énormément par leurs superficies que par leur minéralogie. Ces bassins renferment quatre grands pôles miniers d'extraction et d'enrichissement des phosphates (Figure 2) : (i) Khouribga, (ii) Youssoufia, (iii) Benguérir et (iv) Bou-Craa [12].

Le bassin de Khouribga regroupe des remarquables zones de production de phosphate sédimentaire, tandis que le minier de Benguérir à ciel ouvert touche l'ensemble des niveaux phosphatés d'intérêt économique et vise un grand potentiel d'extraction de 3 à 4,5 millions de tonnes par an. Plusieurs caractéristiques physico-chimiques ont été relevées à partir des études réalisées sur ces phosphates naturels. C'est pour cela, nous avons focalisé notre étude sur les phosphates issus de ces régions. Dans tous les échantillons, la fluorapatite est la phase minérale prédominante, mais associée à la silice et aux carbonates de calcium.



l'industriel, la biologique, la santé, l'environnement. Le secteur de l'énergie, notamment dans le développement des électrolytes solides dans les accumulateurs électrochimiques fait également l'objet d'études encourageantes mais peu développées.

### **III.1. L'usage du phosphate dans l'agriculture durable**

Les industries fabriquant des engrais sont amenées à produire de l'acide phosphorique en faisant réagir de l'acide sulfurique avec les phosphates. Le minerai commercial typique de la production de l'acide phosphorique est le phosphate naturel d'une teneur en phosphore entre 35 à 38% en  $P_2O_5$ . Il est obtenu via deux procédés qui sont les voies humide et thermique selon la pureté de cet acide. Dans la voie humide, la roche phosphatée est attaquée par des acides minéraux (sulfurique, nitrique ou chlorhydrique) produisant de l'acide phosphorique à usage large, tandis que la voie thermique est utilisée lorsque l'objectif est d'obtenir de l'acide phosphorique de qualité alimentaire.

L'industrie des engrais est généralement fortement dépendante des phosphates sédimentaires bien qu'ils aient des niveaux élevés de cadmium, dont sa présence dans les engrais phosphatés est hautement indésirable. Ils sont obtenus à 90% par voie humide en utilisant le procédé d'attaque de la roche phosphatée avec un acide fort. Les phosphates marocains sont valorisés sous forme de la production d'acide phosphorique et d'engrais, mais ils sont également exportés à l'état brut, dont le groupe OCP est le premier exportateur de la roche phosphatée brute (14%) tandis que sa part de marché mondiale des engrais et l'acide phosphorique sont respectivement de 7% et 10%.

### **III.2. Application médicale des hydroxyapatites synthétiques**

Grâce à une composition chimique proche de la phase minérale du tissu osseux, les phosphates de calcium possèdent des propriétés biologiques fondamentales adaptées pour être utilisés comme matériaux de substitution osseuse. En prenant en considération que les éléments majoritaire, l'une des compositions possible du minéral osseux peut être représentée par une apatite déficiente en calcium substituée de formule  $Ca_{8,3-x}(PO_4)_{4,3}(HPO_4)_{0,7}(CO_3)_1(OH, \frac{1}{2}CO_3)_{0,3-x}$  avec  $x$  représente une lacune dans la structure de l'apatite. Le substitut osseux le plus adapté doit avoir des caractéristiques

suivantes : (i) être biocompatible, (ii) être bioactif (biodégradable) et (iii) être bio-fonctionnel (Propriétés mécaniques suffisantes pour une mise en place facile).

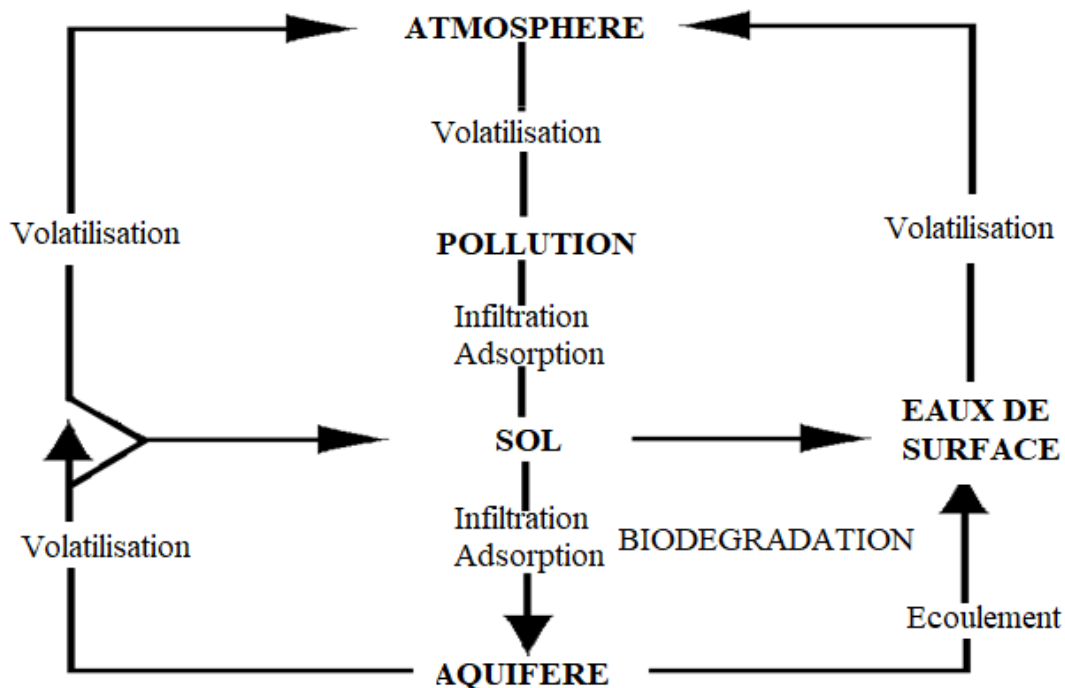
L'association de l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp) et le phosphate  $\beta$ -tricalcique de calcium ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ -TCP) est largement utilisée dans la précipitation in vivo d'apatite et le caractère plus résorbable du  $\beta$ -TCP, évidemment en adaptant les proportions d'HAp et de  $\beta$ -TCP pour mieux contrôler la bioactivité et donc la cinétique de résorption lors d'une substitution osseuse évitant ainsi le rejet de l'implant.

Le développement de ces biocéramiques phosphatées nécessite donc des méthodes d'élaboration permettant la maîtrise et le contrôle de leur composition chimique. L'un des inconvénients de ces biocéramiques phosphatées est leur fragilité et leur résistance mécanique qui limitent leur utilisation isolée. C'est pourquoi les solutions recherchées visent à améliorer leurs propriétés mécaniques par l'addition de quelques oxydes tels que la zircone  $\text{ZrO}_2$  tout en conservant certaine porosité afin de collecter des cellules biologiques à leur surface. Les conditions optimales de frittage du mélange phosphates-oxyde déterminent la granulométrie, la densité, la porosité et les propriétés mécaniques de la biocéramique.

### **III.3. Application environnementale**

Comme d'autres matériaux solides, plusieurs études ont prouvé l'intérêt primordial de l'utilisation des apatites naturelles et synthétiques comme matrices de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [13], ou encore comme agents de dépollution des eaux ou des sols contaminés notamment par sorption [14, 15]. Leur utilisation directe comme agent réactif dans une formulation est également envisagée pour la protection des nappes phréatiques en tant que barrières perméables réactives. Leur application pour le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères et la stabilisation des cendres volantes chargées en métaux a aussi montré leur efficacité à l'échelle semi-industrielle. D'autres caractéristiques en font un matériau d'intérêt scientifique qui génère autant d'études exploratoires que variées. Par conséquent, les apatites naturelles et synthétiques présentent des propriétés structurales, d'adsorption et d'échanges ioniques susceptibles d'être des bons candidats pour contribuer à leur valorisation, comme agents de dépollution des eaux ou des sols. Depuis plusieurs années, le conditionnement dans les phosphates apatitiques est étudié comme procédé de

décontamination des effluents liquides pollués par les éléments de traces ou comme matrices de conditionnement des déchets radioactifs, ou encore comme additifs des barrières ouvragées assurant le confinement de ces déchets. Grâce à leur stabilité thermique et leur faible solubilité dans les milieux naturels, les phosphates naturels et les apatites synthétiques peuvent retenir de nombreuses espèces chimiques dans leur structure. De plus, l'activité humaine fait s'accroître malheureusement leur répartition et leur concentration à travers leur rejet dans les écosystèmes sans aucun traitement préalable en les rendant ainsi potentiellement dangereux pour la santé humaine. En revanche, certains polluants dissous dans l'eau traversant des sols poreux et perméables peuvent s'infiltrer et atteindre la nappe phréatique, ce qui inquiète les régions de l'eau et affecte l'approvisionnement en eau potable (Figure 3). C'est pourquoi leur élimination s'avère de plus en plus nécessaire afin de préserver notre environnement. De multiples traitements adaptés à la qualité de l'eau doivent être appliqués et évolutifs pour suivre toute nouvelle industrialisation et les exigences des normes imposées que ce soient nationales ou internationales.



**Figure 3** : Comportement du polluant dans son environnement.

### **III.3.1. Cas des micropolluants organiques**

Diverses substances organiques atteignent les milieux aquatiques par diverses activités humaines. Grâce au développement technique des analyses chimiques, un grand nombre de micropolluants organiques ont été détectés dans les eaux usées. D'une manière générale, on dispose de plus de données environnementales relatives à la présence de nombreuses espèces organiques toxiques à savoir les pesticides, les colorants, les médicaments et les phénols. Malgré plusieurs travaux de recherche menés dans ce domaine, il reste encore de nombreuses questions ouvertes et incertitudes dans le domaine de l'identification des substances problématiques et de leurs mécanismes d'action à très faible concentration, ainsi que la définition des priorités au niveau de leur circulation pour mettre en place les méthodes d'évaluation standardisées.

Sur la base des données actuelles, il n'est donc pas possible de contrôler tous les micropolluants rejetés dans la nature et les réactions qui se produisent avec les minéraux existants dans les eaux usées, ce qui représente un problème environnemental important. Bien que l'élimination de ces substances des eaux usées soit nécessaire pour lutter contre la pollution des eaux, on doit se référer au coût financier des procédés de traitement des eaux dans une vision axée sur le développement durable pour épurer efficacement les eaux usées par ces substances à l'aide des chaînes de traitements peu coûteuses. L'un des procédés envisagés pour le traitement des micropolluants organiques est l'adjonction d'une étape de traitement avancé aux stations d'épuration figurant des réactions d'adsorption et/ou d'oxydation avancées.

Le procédé d'adsorption est une technologie efficace pour l'élimination de la majorité de micropolluants des eaux par des solides poreux [16]. Le choix de l'adsorbant dépend de la formulation de la substance organique à éliminer et de leur concentration. Le charbon actif est largement proposé pour l'adsorption des micropolluants par des liaisons faibles (forces de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène). Cependant, sa régénération nécessite une atmosphère contrôlée avec des conditions très particulières pour ne pas l'enflammer. Quelques autres adsorbants sont cités dans la littérature à savoir la silice poreuse [17], les argiles [18], les déchets verts et sous-produits industriels [19], les schistes [20], et les apatites naturelles et synthétiques [21, 22]. Il convient de noter que les caractéristiques d'adsorption des roches et des sols vis-à-vis de différents polluants ont le potentiel d'atténuer

l'impact environnemental et de réduire la pollution des eaux souterraines en agissant comme des tampons naturels en vue de la protection de l'environnement.

D'après la littérature, les matériaux phosphatés présentent l'avantage de bonnes caractéristiques de rétention ou de stockage des éléments indésirables, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Les résultats obtenus sur l'efficacité d'adsorption des phosphates naturels marocains sont les meilleurs, par rapport aux autres minerais d'origine étrangère. Ceci est évidemment lié à la présence de certains minéraux tels que la calcite et la dolomite associés à l'apatite sédimentaire. Les interactions « polluant-phosphate naturel » dépendent à la fois de la nature et de la proportion des différents composants dans le phosphate naturel, ainsi que de la formulation du polluant. Les colorants sont prioritaires suivis des pesticides tandis que le phénol, le benzène, la pyridine et les résidus de médicaments sont difficilement retenus. Plusieurs travaux montrant le rôle antipollution joué par les phosphates naturels marocains ont été réalisés. S. El Asri et col. [23] et H. Bouyarmane et col. [24] ont étudié l'efficacité d'adsorption du phosphate naturel issu de la région de Benguérir vis-à-vis de nombreuses substances organiques. Les résultats obtenus ont montré que la capacité de rétention du phénol et de la pyridine par ce phosphate reste limitée par rapport à celle du charbon actif, mais elle dépend du pH et d'autres conditions opératoires ; elle est importante à pH=5. L'interaction des résidus des médicaments avec le phosphate de Benguérir a été aussi étudiée à des concentrations variables [21]. Il a été remarqué que son affinité vis-à-vis de ces espèces pharmaceutiques dépend de leur structure, mais plus précisément de la taille et la polarité des molécules du résidu. Selon la valeur du pH de la solution contaminée, le résidu médicamenteux dans l'eau peut se trouver sous des formes distinctes et son adsorption est affectée. Selon ces auteurs [23, 24], l'adsorption des substances organiques toxiques s'est produite grâce à la formation des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes de faible intensité entre les groupements fonctionnels de l'adsorbat et les sites actifs à la surface du phosphate naturel. Sur cette base et selon le  $pK_a$  du polluant, les sites calciques situés à la surface du phosphate pourraient être le siège de la forte réactivité des substances organiques avec le support phosphaté sans négliger l'apport des minéraux associés au minerai. Dans cet objectif d'améliorer l'efficacité et d'élargir la gamme d'applications du phosphate naturel comme matériau d'assainissement des polluants organiques, des recherches dans notre laboratoire ont été avancées. Une hydroxyapatite poreuse a été convertie du phosphate naturel de Benguérir et utilisée pour mieux retenir le maximum de polluants organiques et inorganiques [25 - 27]. Par cette approche, des nanocomposites dérivés

du phosphate naturel ont été préparés et testés afin d'éliminer complètement des molécules organiques nuisibles via deux procédés couplés d'adsorption et de la photocatalyse [28, 29]. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'adsorption couplée à la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux. Cette approche présente un double avantage, une bonne affinité pour l'adsorption des molécules toxiques à la surface du photocatalyseur qui permet ensuite de les éliminer sous la lumière  $h\nu$ , mais aussi de piéger les sous-produits s'ils se sont formés.

### **III.3.2. Cas des métaux lourds**

Les métaux lourds sont des micropolluants qui causent des nuisances même s'ils sont rejetés en très faible quantité et leur toxicité se développe par bioaccumulation. Leur impact environnemental et leurs effets sur la santé dépendent des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés de chaque métal qui confère ses propres mécanismes d'action aux propriétés toxicologiques. Plusieurs études ont démontré la toxicité et la cancérogénicité de certains métaux tels que le cadmium [30], le chrome [31], le plomb [32], le mercure [33] et l'arsénique [34]. D'autres tels que le cobalt, le cuivre, le chrome, le fer, le magnésium, le manganèse, le molybdène, le nickel, le sélénium et le zinc sont des nutriments essentiels nécessaires à diverses fonctions biochimiques et physiologiques, mais leur excès provoque diverses maladies [35, 36].

#### **III.3.2.1. Sources et devenir des contaminants métalliques dans l'environnement**

Les métaux lourds qui rejoignent les milieux aquatiques proviennent de sources naturelles et anthropiques (Tableau 1). Leur accès peut être la conséquence d'un déversement dans les écosystèmes environnementaux. Les autres sources résultent particulièrement des effluents miniers, domestiques et industriels. Après avoir été relâchés et transportés vers le milieu aquatique, les ions métalliques vont se répartir entre les différentes formes dissoutes, complexées ou associées. Le contact des métaux avec les sols joue un rôle considérable dans leur mobilité et leur biodisponibilité via des mécanismes très complexes impliqués. Par conséquent, la qualité de l'eau des lacs, des rivières et des eaux souterraines reste le reflet d'une activité anthropique intense et affecte le bon fonctionnement de l'état écologique attendu par les organismes environnementaux. Les impératifs économiques de productivité et de rentabilité soumis aux industries d'extraction et de transformation des minéraux en produits valorisés

traduisent une importante pollution. Les concentrations de métaux dans les eaux usées sont très variables et dépendent des activités humaines.

**Tableau 1 :** Sources et devenir des métaux lourds ainsi que leur potentiel d'exposition humaine.

Sources	Exploitation minière, fonderie, industries métallurgiques, élimination des déchets de corrosion, conduction des combustibles fossiles, agriculture						
Propriétés toxicologiques	Résiduel persistant et mi-temps ; Bioaccumulation et bioamplifications dans la chaîne alimentaire ; Temps de résistance du sol > 1000 ans ; Effets chroniques et sublétaux à faible concentration ; Toxicité aiguë Plantes, Animaux, Micro-organismes ; Effets synergiques.						
Devenir des métaux lourds	Activités anthropiques et industrielles, Pollution par les déchets métalliques (volatilisation, lessivage), Effets écologiques sur l'environnement, Exposition du système humain via l'ingestion d'aliments, Consommation d'eau, Ingestion cutanée, Contact, Inhalation, Effets sur la santé humaine.						
Devenir des métaux lourds en milieu aquatique	Plus soluble à haute température et dans l'eau acide ; Eau dure précipitée; Dépôt de métaux insolubles dans le fleuve; Absorption de l'eau ou des sédiments par les organismes aquatiques par inclinaison ou respiration ; Accumulation d'organismes benthiques dans la chaîne alimentaire.						
Toxicité pour les organes cibles	Al <sup>[37]</sup>	Zn <sup>[38]</sup>	As <sup>[39]</sup>	Pb/Hg <sup>[40]</sup>	Cd <sup>[41]</sup>	Ni <sup>[42]</sup>	Cr <sup>[43]</sup>
	Maladie d'Alzheimer-Parkinson	Sang	Foie	Cerveau	Rein, Poumons	Poumon, Foie, Rein	Poumon

### III.3.2.2. Toxicité des métaux et leurs conséquences sur les écosystèmes

La majorité des métaux lourds sont toxiques en raison de : (i) leur persistance dans les milieux environnementaux ; (ii) leur toxicité même parfois à de faibles concentrations et (iii) leur accumulation dans les organismes vivants et le long des chaînes alimentaires. Bien que certains soient des oligo-éléments (Zn, Mn, Cu, Ni et Fe) grâce au rôle important qu'ils jouent dans différents systèmes biologiques, ils peuvent être toxiques lorsqu'ils sont présents en grande

quantité, tandis que d'autres sont très toxiques même à l'état de traces comme Pb, Cd, Cr et Hg. Ils doivent donc être éliminés des eaux usées ou réduits en faible quantité selon les normes imposées.

La toxicité du métal dépend de sa forme physico-chimique et donc de son environnement chimique. Par exemple, le cadmium se diffuse rapidement dans le sang et attaque divers organes tels que le cerveau, les dents et les os. Sa demi-vie dépend de la nature de l'organe, elle est courte dans les tissus mous et le sang, mais longue dans les os. Comme il est décrit dans la littérature, le métal attaché aux os pendant de longues périodes est continuellement libéré en petites quantités dans la circulation sanguine. D'autres métaux ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , ...) ont de nombreux effets toxiques sur la santé en fonction de sa concentration dans le sang provoquant une grande fatigue, des troubles du comportement, de la mémoire, du sommeil, des systèmes immunitaires, mais ses principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang. Ils bloquent plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine en détruisant le nombre de globules.

### **III.3.2.3. Comportements physico-chimiques des métaux à l'interface solide – liquide.**

Les propriétés les plus importantes intervenant dans les réactions de précipitation, de complexation et d'échange ionique sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique du cation ainsi que l'aptitude à être ionisé dans la solution. Par exemple, le cation  $\text{Pb}^{2+}$  est un acide au sens de Lewis, c'est-à-dire qu'il est susceptible d'accepter un doublet d'électrons provenant d'une base, pour former une liaison covalente. Mais c'est également une espèce chargée susceptible de réagir électrostatiquement avec des ions de signes opposés pour former une liaison ionique. Le type de liaison est important car il permet de juger la stabilité du complexe fixé à une surface donnée par (i) hydrolyse du métal et (ii) interactions avec les carbonates et les phosphates.

Les carbonates et les phosphates jouent un rôle important dont leur surface est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques [44, 45]. Leur présence dans le système liquide-solide contrôle particulièrement le pH. Cependant, au-delà de l'adsorption à la surface, il peut aussi se produire une précipitation des cations métalliques  $\text{Me}^{2+}$  avec les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  [46, 47]. Des études ont ainsi montré que le plomb était capable de s'adsorber à la surface

de la calcite et d'occuper les sites du calcium, malgré les différences de rayons ioniques entre le plomb et le calcium.

#### **IV. Techniques de traitements des eaux usées**

Le traitement des eaux usées est l'ensemble des procédés visant à les dépolluer avant de les rejeter dans le milieu naturel ou de les réutiliser (recycler). L'objectif des traitements est de réduire l'impact des eaux usées sur l'environnement [48].

Dans une station d'épuration, le traitement des eaux se réalise dans une suite d'étapes allant de l'élimination des éléments les plus grossiers (objets encombrants) jusqu'aux éléments microscopiques (matières dissoutes) en basant par les voies chimiques et biologiques. En effet, les traitements chimiques les plus adoptés sont la coagulation chimique, la désinfection chimique, le redox, l'oxydation avancée, la membrane, l'échange d'ions, la précipitation, la neutralisation ou l'adsorption chimique. Il peut, cependant, être nécessaire d'éliminer des substances solubles des eaux usées à des concentrations très faibles provoquant un problème environnemental. Les colorants, les médicaments, les œstrogènes, les cosmétiques, les parfums, les métaux, les solvants organiques, les biocides sont considérés les principaux polluants rejetés dans le milieu récepteur et nécessite un traitement préalable. Pour cela, la diversité des effluents domestiques et industriels sollicite un traitement spécifique pour chaque type d'effluent. La contamination des milieux aquatiques par les ions métalliques est un problème sérieux puisque ceux-ci peuvent se retrouver dans l'eau potable, et causent des conséquences néfastes généralement sur le déséquilibre environnemental. Le développement de procédés spécifiques de traitement des eaux est nécessaire qui diffèrent selon la teneur en ions métalliques des eaux usées, mais il faut prendre en compte de leurs avantages et inconvénients (Tableau 2).

**Tableau 2 :** Avantages et inconvénients des différents procédés physicochimiques conventionnels pour l'élimination des polluants des eaux.

Procédés d'épuration	Avantages	Inconvénients	Réf.
Filtration membranaire	Application simple efficace, conception pratique à l'échelle industrielle (faible encombrement), haute sélectivité de séparation,	Problème de colmatage de membrane, débit volumétrique faible, perte de charge élevée grands investissements opérationnels et matériels.	[49]
Précipitation chimique	Simple, faible coût d'investissement	Génération de boues, coût supplémentaire pour l'élimination des boues	[49]
Électrodialyse	Haute sélectivité de séparation	Problèmes de colmatage, consommation d'énergie élevée, coût opérationnel élevé	[50]
Photocatalyse	Elimination des polluants organiques moins de sous-produits nocifs	Traitement lent, application limitée	[51, 52]
Électrochimie	Aspect non polluant, simple, efficace	Onéreux, traitement lent, pas adapté au traitement de grands volumes de rejet	[53]

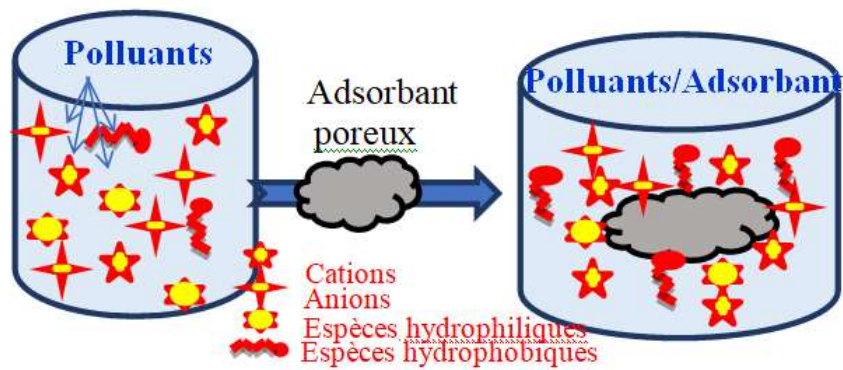
De ce fait, il est devenu indispensable de développer de nouvelles technologies innovantes et économiques permettant de traiter de grands volumes de rejet tout en étant efficaces, même à de faibles concentrations de métaux lourds. Parmi les méthodes de traitement tertiaire disponibles, l'adsorption constitue la méthode la plus économique et la plus adéquate grâce à sa simplicité, son efficacité pour l'élimination des ions métalliques. L'une des solutions

envisagées pour améliorer la qualité de l'eau rejetée est l'addition d'une étape de traitement avancé aux stations de traitement des eaux usées, et parmi les principaux procédés figure le processus d'adsorption utilisant des adsorbants abondants et moins coûteux.

Dans ce travail, nous allons décrire, dans un premier temps, les mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds par les phosphates naturels en faisant rappel aux solides les plus étudiés. Dans un deuxième temps, nous donnerons des exemples d'applications dans le domaine de la stabilisation des métaux lourds dans les eaux et les sols contaminés.

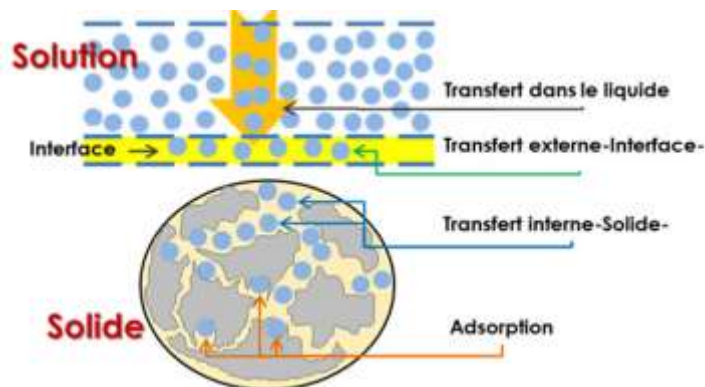
#### **IV.1. Étude de l'adsorption dans un système solide-liquide**

Durant les dernières décennies, plusieurs recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'échange d'ions et l'adsorption qui ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles. Ces procédés ne nécessitent pas beaucoup d'énergie comparés aux autres procédés tels que l'oxydation avancée par plasma, l'électro-photon, la photocatalyse qui peuvent conduire à la formation d'espèces intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Les alternatives envisagées reposent sur la recherche de matériaux poreux et abondants assurant un traitement efficace et non destructif. L'étude du transfert d'ions métalliques dans un adsorbant nécessite une bonne connaissance de l'existence des sites actifs à sa surface. Les réactions de dissolution/précipitation et d'adsorption/désorption exercent une influence significative sur la spéciation des métaux et leur mobilité vers la phase solide (Figure 4). Les paramètres les plus importants impliqués dans la précipitation, la complexation et l'échange d'ions sont essentiellement la valence, le rayon ionique du cation et la capacité à être ionisé dans la solution.



**Figure 4 :** Adhésion des molécules sur la surface de l'adsorbant.

Les procédés de traitement peuvent être conventionnels, membranaires ou basés sur l'échange d'ions ou l'adsorption sélective en utilisant des supports moins coûteux. A cet effet, le procédé d'adsorption consiste au transfert des ions métalliques vers le support comme le montre la figure 5.



**Figure 5 :** Représentation schématique des étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption dans une structure poreuse.

Comme toutes les réactions à l'interface, le transfert d'une espèce chimique d'un solide vers le liquide se déroule comme suit :

- Transport du soluté jusqu'à l'interface grâce à des forces électrostatiques,
- Adsorption à la surface en relation avec les propriétés de surface du solide,
- Réaction de surface (dissolution, précipitation, complexation, ...).
- Désorption du soluté du solide si les conditions opératoires sont favorables.

Bien que ce processus soit efficace en matière de réduction de la charge polluante, le coût de la technique est un handicap lorsqu'il est onéreux. Par conséquent, le traitement des eaux par l'adsorption sur des matériaux naturels répond à cette contrainte. Parmi ces matériaux naturels testés, nous pouvons citer l'utilisation des argiles, les phosphates naturels, les schistes, et d'autres matériaux dérivant de déchets de végétaux pour l'adsorption des métaux lourds et d'autres substances organiques.

#### **IV.2. Etude comparative de l'élimination des métaux lourds en milieux aqueux par adsorption sur quelques adsorbants**

Le charbon actif est l'adsorbant le plus populaire et le plus largement utilisé dans le traitement des eaux usées dans le monde. Cependant, en raison de son coût plus élevé, des efforts sont faits pour préparer du charbon actif à partir de biosources abondamment disponibles (coke, noyaux d'olive, bois de pin, coques de riz, coque de palmier, sciure de bois, anthracite, noyaux de prune, tourbe, charbon bitumineux, coque de noix de coco, palme particules de grappes de fruits, etc.). Cette tendance a cependant été critiquée du fait de la non-abondance de ces végétaux et des contraintes du procédé de pyrolyse sans oublier la faible capacité d'adsorption contrairement aux polluants organiques. Les sous-produits agricoles généralement composés de divers composants organiques sont capables de fixer les métaux lourds pour former des complexes métalliques en solution [54]. Ces adsorbants naturels nécessitent une dose plus élevée ( $> 4\text{g/L}$ ) et ont une faible capacité d'élimination des métaux et une cinétique de processus lente principalement pour les solutions concentrées en métaux [55]. L'utilisation de sous-produits industriels dans le traitement de l'eau est envisagée pour gérer les déchets et les valoriser. Parmi eux, les cendres volantes sont des adsorbants les plus appropriés pour l'élimination de divers polluants, en particulier les polluants organiques d'une solution aqueuse [56].

Le mécanisme de fixation repose sur la création de liaisons covalentes entre l'adsorbant et les ions métalliques. Lorsque le support contient des agents chélatants, l'interaction solide-métal fait intervenir des sites favorisant la complexation avec sa surface. Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands avec une paire d'électrons libres tels que O, N et S présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les métaux se complexent avec des molécules organiques, y compris les interactions entre les cations et les groupements

fonctionnels tels que -COOH (carboxyles), -NH<sub>2</sub> (amines), -C=O (carbonyles) et -N-H (imines). Le Tableau 3 regroupe certains adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux.

**Tableau 3 :** Développement des adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux.

As	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>[57]</sup> , Alumine activée <sup>[58]</sup> , TiO <sub>2</sub> <sup>[59]</sup> , Zéolites <sup>[60]</sup> , ZrO <sub>2</sub> <sup>[61]</sup>
Pb	Charbon noire et activé <sup>[62]</sup> , Hydroxyapatite carbonatée <sup>[63]</sup> , Chitine naturelle et phosphorylée <sup>[64]</sup> , phosphate naturel et ses produits activés <sup>[65]</sup> , Silice mésoporeuse MCM-41 <sup>[66]</sup> , Zéolite <sup>[67]</sup> , chitosan-polyacrylonitrile <sup>[68]</sup> .
Cd	Aluminosilicates <sup>[69]</sup> , Kaolinite <sup>[70]</sup> , Charbon activé F-400 <sup>[71]</sup> , kaolin modifié par les acides humiques <sup>[72]</sup> .
Cu	Nanoparticules magnétiques recouvertes de chitosane <sup>[73]</sup> , Biomasse d'algues séchées ( <i>Spirulina platensis</i> ) <sup>[74]</sup> , charbon actif <sup>[75]</sup> .
Zn	Graines de caryota urens <sup>[76]</sup> , charbon actif <sup>[77]</sup> .
Cr	Charbon actif issu des déchets de café <sup>[78]</sup> , boehmite <sup>[79]</sup> , Goethite <sup>[80]</sup> , sciure de bois de pin rouge modifiée <sup>[81]</sup> , chitosane réticulé <sup>[82]</sup> , lignine <sup>[83]</sup> .
Co	Lignocellulosiques greffés polyacrylamide fonctionnalisés carboxylate <sup>[84]</sup> , charbon actif <sup>[75]</sup> .
Hg	Polymère organique poreux fonctionnalisé <sup>[85]</sup> , Biocomposite chitosan/cellulose <sup>[86]</sup> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Poly(C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ) <sup>[87]</sup> , Dendrimères PAMAM modifiés au salicylaldéhyde supportés par le gel de silice <sup>[88]</sup> , Fe-Al-(hydr)oxides <sup>[89]</sup> .

### IV.3. Apatites naturelles et synthétiques pour l'assainissement des sols et des eaux

#### IV.3.1. Stabilisation des métaux lourds dans les sols par les apatites

Le comportement des métaux lourds dans les sols dépend fortement de la nature et de la composition chimique des différents composants de ce sol. Les argiles sont constituées par des silicates d'aluminium de structure feuilletée et parfois fibreuse. Les minéraux argileux ont des surfaces spécifiques élevées et de grandes capacités d'échange cationique [90]. Par conséquent, ils ont une bonne capacité d'adsorption des métaux lourds (Tableau 4). En plus des silicates SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> dans le sol, la présence des carbonates et phosphates joue un rôle important dans le

contrôle de l'acidité des sols et peuvent incorporer des cations métalliques dans leur structure. Étant de bons adsorbants, les différents oxydes et hydroxydes métalliques de Fer, d'aluminium, et de manganèse présent dans les sols jouent aussi un rôle important dans la rétention des ions métalliques toxiques. La fertilité du sol dépend fortement du pH du milieu et de la quantité d'ions métalliques accumulés.

Bien que les phosphates jouent un rôle important dans le processus de la nutrition des plantes et la production de biomasse, ils possèdent une affinité particulière pour la majorité de métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Pb...) qu'ils peuvent adsorber en grande quantité [91]. Parmi les méthodes de stabilisation in situ des ions métalliques dans les sols, l'ajout de poudres d'apatite est un processus courant pour réduire la mobilité des métaux lourds dans les sols contaminés. Il est notamment considéré comme une méthode peu coûteuse et très efficace pour le traitement des sols contaminés par le plomb. L'ajout d'apatites naturelles ou synthétiques permet la précipitation d'apatites moins solubles et géochimiquement stables comme la pyromorphite  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$  [92]. La stabilisation in-situ des métaux lourds dépend de la taille des particules d'apatite ajoutée. Une petite granulométrie ( $<3,5 \mu m$ ) facilite mieux la stabilité géochimique des métaux du sol liée à sa surface spécifique élevée lorsque les particules sont divisées. Les interactions des métaux lourds avec l'apatite dans l'eau du sol sont déterminantes pour le devenir de ces minéraux. Ces interactions dépendent des caractéristiques physico-chimiques du sol et des infinités des grains Métal-Apatite. Le pH de l'eau infiltrée dans le sol est susceptible d'avoir un effet sur la solubilité partielle de l'adsorbant dans l'eau-sol et sur les réactions de complexation métal-phosphate. Par conséquent, la rétention des ions métalliques par les grains d'apatite a un impact majeur pour empêcher ou réduire l'arrivée de ces polluants dans les eaux souterraines. Dans ce contexte l'emploi du phosphate naturel peut présenter un remède efficace au traitement des sols contaminés.

**Tableau 4 : Adsorption des métaux lourds sur les argiles.**

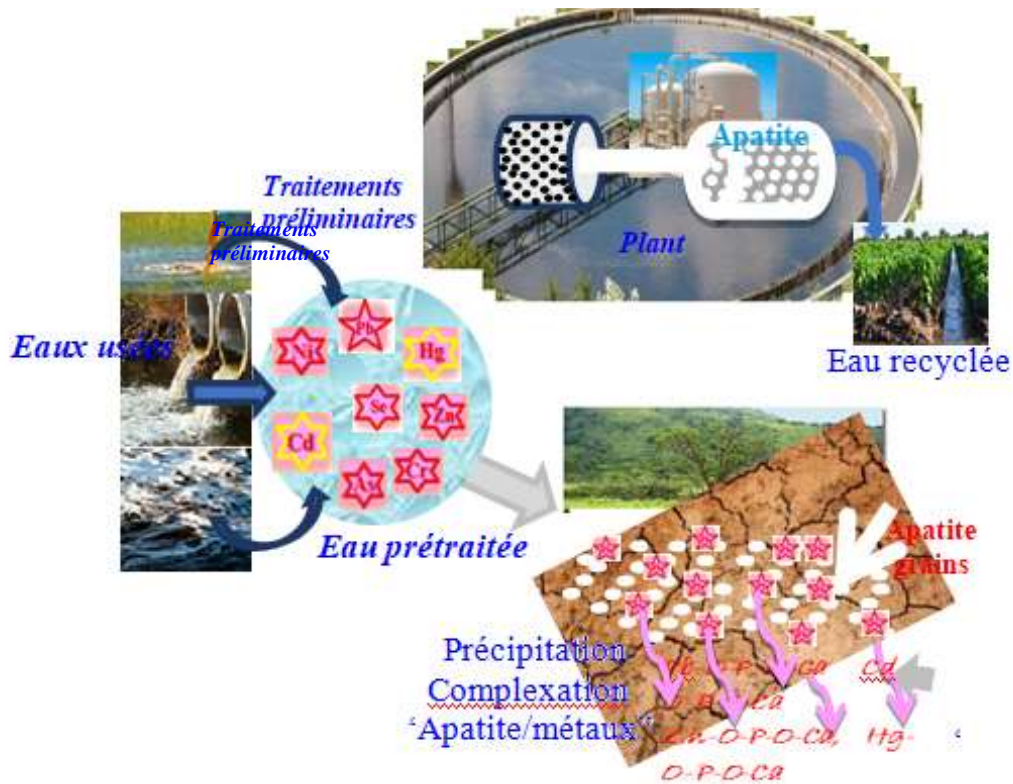
Métal	Argile	Type du procédé	Capacité d'adsorption (mg/g)	Réf.
Cu <sup>2+</sup>	Montmorillonite-Na	Colonne	3,04	[93]
Zn <sup>2+</sup>			3,61	
Cu <sup>2+</sup>	Montmorillonite	Batch	16,13	[94]
Zn <sup>2+</sup>	Modifiée par SDS		13,27	
Cu <sup>2+</sup>	Kaolinite	Batch	3,70	[95, 96]
Pb <sup>2+</sup>			31,75	
Cu <sup>2+</sup>	Kaolinite-HA	Batch	8,60	[95]

### IV.3.2. Traitement des eaux

Les effluents aqueux chargés en métaux lourds découlant de diverses industries sont des sources importantes de pollution continue de l'eau. Ces effluents peuvent être traités avec des procédés physico-chimiques de séparation conventionnels comme l'adsorption, osmose inverse, échange d'ions, coagulation, précipitation et l'oxydation. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption surtout des espèces organiques. Les technologies sur charbons présentent plusieurs inconvénients tels que la saturation rapide et des problèmes de colmatage des réacteurs. Leur utilisation est également restreinte dû au coût élevé et aux dépenses énergétiques importantes sont consenties pour les produire ou les régénérer. Il existe donc un besoin de chercher de nouveaux systèmes adsorbants plus performants, abondants, et peu coûteux pour un usage industriel. L'utilisation des minéraux phosphatés semble être une option particulièrement intéressante lorsque le matériau employé est naturel, abondant, peu onéreux.

Les processus de purification de l'eau impliqués dans l'élimination des contaminants comprennent plusieurs étapes comme des processus physiques (décantation, filtration), des processus chimiques (coagulation, adsorption) et des processus biologiques (désinfection) (Figure 6). La décantation suivie d'une filtration sur sable est tout d'abord une étape de

prétraitement essentielle pour séparer les différents floccs et l'eau filtrée est ensuite traitée en station d'épuration selon différentes autres étapes dont la technologie d'adsorption, qui est une méthode rapide, peu coûteuse et universelle.



**Figure 6 :** Protocol d'épuration des eaux usées

Comme nous l'avons décrit, le développement d'adsorbants à faible coût a conduit à une croissance rapide des intérêts de recherche dans ce domaine. A l'échelle industrielle, les polluants sont éliminés de l'eau à l'aide de colonnes et d'entrepreneurs remplis d'adsorbants appropriés. Cette technologie d'adsorption a été largement utilisée pour la purification de l'eau en développant des alternatives d'adsorbants à l'échelle nanométrique au charbon actif en fonction des performances, de l'efficacité d'adsorption et du coût. Toutefois, ce procédé est très coûteux. Pour cette raison, une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels, abondants plus respectueux de l'environnement tels que les argiles [96], les zéolithes [97], les cendres volantes [98], les schistes [99], les biomasses [100].

La capacité de rétention du phosphate naturel peut être améliorée par son activation, qui est basée surtout sur la modification des propriétés de sa surface par la création de sites actifs ou l'amélioration de sa porosité (Tableau 5). L'activation dépend de plusieurs facteurs en particulier la granulométrie du phosphate et les conditions de son traitement. Dans ce qui suit, nous décrivons quelques travaux relatifs à la modification de la surface du phosphate naturel provenant de différents minerais à savoir ceux du Maroc et de la Tunisie.

**Tableau 5.** Capacité de rétention de certains métaux par différents minerais phosphatés.

Minerai	Capacité d'adsorption Minerai (mg/g)			Réf.
	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
Florida (USA)	28,6	23,63	17,24	[101]
Metlaoui (Tunisie)	12,78	10,46	8,54	[102]
Turquie	-	10,80	-	[103]
Jhabua (Inde)	47,09	48,8	43,53	[104]
Gisement Marocain indéfini	76,00	3,00	18,36	[105]
Khouribga (Maroc)	115,34	-	-	[65]

## V. Electrolytes solides à application énergétique

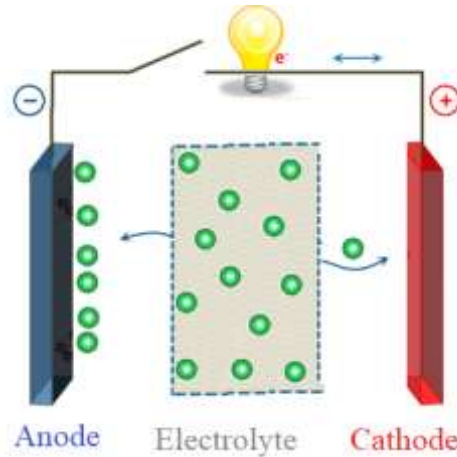
La révolution technologique a radicalement changé le monde [106]. Dans les applications mobiles, des transformations ont eu lieu des trains à vapeur aux moteurs à combustion aux batteries automobiles sans émissions [107]. De plus, la fraction en constante augmentation de l'électricité produite à partir d'énergies renouvelables intermittentes nécessite du stockage électrochimique économique, efficace et durable pour des applications stationnaires dans les ménages, les parcs éoliens et le photovoltaïque. Parmi ces applications, les batteries ont connu un développement exceptionnel au cours des deux dernières décennies et dominent la vie quotidienne de l'électronique et des voitures électriques [108]. Néanmoins, de nouveaux efforts ont émergé récemment pour évaluer le potentiel des batteries alternatives. Certains d'entre eux ont le potentiel d'atteindre des valeurs au-delà de la capacité énergétique et de la densité énergétique des batteries, tout en même temps le coût peut être réduit, et les problèmes de ressources et la toxicité des matériaux de la batterie peut être atténuée [109, 110]. De plus, les électrolytes servent de porteurs d'ions à travers les électrodes, qui jouent un rôle

crucial dans les performances de la batterie. Selon la nature de l'électrolyte utilisé, ils sont classés en trois types : électrolytes non aqueux, aqueux et solides. En plus des caractéristiques générales, les électrolytes ne doivent pas également se dissoudre ou réagir avec les matériaux d'électrode.

Le domaine de la recherche propre au transport ionique dans les électrolytes solides a connu une évolution très rapide grâce à la découverte de nombreux composés conducteurs ioniques tels que les superconducteurs ioniques dont la conductivité est suffisamment élevée. L'étude des matériaux à faible conductivité ionique reste néanmoins intéressante pour élucider certains mécanismes de transport.

Dans les matériaux solides, l'électricité peut être transportée par des électrons ou des trous (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs), mais aussi par des ions (conducteurs ioniques). L'électrolyte est une substance qui conduit l'électricité, exclusivement, par le mouvement des ions. Les bons conducteurs ioniques présentant une conductivité ionique élevée, une conductivité électronique négligeable et une faible valeur de l'énergie d'activation de migration ionique à des températures inférieures à leur point de fusion, sont appelés électrolytes solides ou conducteurs superioniques ou conducteurs d'ions rapide, sachant que la conductivité ionique est étroitement associée à la structure cristalline des conducteurs solides [111, 112]. Dans ces systèmes, il existe des chemins pour les porteurs de charges qui sont intégrés dans la structure cristalline en raison du nombre excessif de sites disponibles pour ces porteurs. Les solides ioniques ayant une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm et une conductivité électronique négligeable de l'ordre de  $10^{-12}$  S/cm à température ambiante appelés conducteurs ionique ou électrolyte solide [113]. Le choix de l'électrolyte est donc crucial à l'amélioration de la sécurité des batteries afin de promouvoir l'expansion de leur utilisation.

Les électrolytes céramiques dominent au niveau de la stabilité thermique, un critère clé pour le développement de batteries sécuritaires. Le défi des électrolytes céramiques est principalement relié au développement d'un matériau stable à l'air ambiant et à l'humidité, présentant une large fenêtre de stabilité électrochimique et une conductivité ionique approchant le mS/cm. De manière générale, la conduction ionique dans les électrolytes solides cristallins s'effectue par mécanisme de saut du porteur de charge selon des sites bien déterminés ayant des énergies équivalentes ou quasi-équivalentes (Figure 7).



**Figure 7 :** Saut du porteur de charges entre l’anode et la cathode.

Dans les électrolytes cristallins, la percolation de sites où la mobilité ionique créaient des chemins de conduction. Ces chemins peuvent être unidirectionnels (1D), plans (2D) ou tridimensionnels, isotropes ou non. Les sites accueillant les porteurs de charge doivent donc comprendre une certaine proportion de lacunes.

L’énergie thermique requise pour permettre le saut ionique d’un site à l’autre a deux composantes; une barrière d’énergie  $\Delta H_h$  représentant strictement l’énergie requise pour le saut entre deux sites de même énergie, puis une énergie de relaxation  $\Delta H_r$  qui représente l’énergie de relaxation nécessaire pour équilibrer l’énergie du site donneur et du site récepteur. La somme de ces deux enthalpies représente l’enthalpie de mobilité. Pour les composés ne présentant aucune transition ordre-désordre (ou une transition de phase), l’enthalpie de mobilité est équivalente à l’énergie d’activation  $E_a$  ( $E_a = \Delta H_m$ ). A des températures près de celle de frittage, des défauts de Frenkel peuvent être formés, c’est-à-dire que les ions mobiles se désordonnent et se positionnent en partie dans des sites interstitiels. La différence entre l’énergie la plus haute d’un site normal et l’énergie la plus basse d’un site interstitiel est la différence d’énergie intrinsèque  $\Delta H_g$ . À des températures plus hautes que la température de transition de phase, l’énergie d’activation devient :

$$E_a = \Delta H_m + \frac{1}{2}\Delta H_g$$

Dans les deux cas, l’énergie d’activation d’un conducteur ionique peut être déterminée en mesurant la conductivité ionique du matériau en fonction de la température, selon l’équation

d'Arrhenius, où T représente la température en Kelvin,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $A_T$  est un facteur pré exponentiel :

$$\sigma = (A_T/T)\exp(-E_a/K_B T)$$

Le facteur pré exponentiel  $A_T$  dépend entre autres de la concentration de l'ion mobile, du taux d'occupation des sites, donc du taux de lacunes, de sa charge et de son coefficient de diffusion, donc de sa taille.

De nombreux travaux sur les électrolytes solides cristallins ont été développés, visant à découvrir un matériau qui aurait une large fenêtre de stabilité électrochimique, une bonne stabilité à l'air, et une bonne conductivité à température ambiante (autour de 1 mS/cm), souvent associée à une basse énergie d'activation. Idéalement, le matériau doit être simple à synthétiser, peu coûteux à produire et ne pas être propice à produire des rejets toxiques lors de sous-réactions. Outre le développement de nouvelles familles de matériaux, la recherche sur les électrolytes solides cristallins vise beaucoup à substituer en tout ou en partie certains atomes dans les compositions préexistantes présentant des propriétés intéressantes. Comme le démontrent les résultats de plusieurs recherches, les substitutions à faible taux peuvent affecter les propriétés électrochimiques des matériaux d'origine.

De nombreux matériaux présentant une conductivité ionique élevée ( $\sigma > 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>) ont été identifiés, associés à des applications technologiques variées, notamment liées au stockage et à la production d'énergie. Il peut s'agir aussi bien de verres (solides amorphes), de polymères (solides amorphes ou semi-cristallins) ou de céramiques (solides cristallins) dans lesquels les porteurs de charge peuvent être des cations (Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>...) ou des anions (F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>...). La mesure de la conductivité ionique pour les différentes compositions est réalisée par la spectroscopie d'impédance complexe.

Les minéraux naturels sont des ressources terrestres abondantes qui ont été appliqués dans les technologies de conversion d'énergie. En plus, l'utilisation de minéraux naturels et fonctionnels a permis la conversion directe des énergies thermiques et chimiques à l'énergie électrique. Dans certaines études, un minéral naturel d'hématite de la région du Shandong (Chine) contenant les phases principales Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et CaCO<sub>3</sub> et d'autres impuretés a montré un grand potentiel dans le développement des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) .

Cependant, leur commercialisation est soumise à des températures et des coûts de fonctionnement élevés. Pour rendre les SOFC plus compétitifs, un nanocomposite hématite-LaCePrO<sub>x</sub> (Hématite-LCP) a été élaboré à partir d'hématite naturelle à faible coût et de minéral LaCePr-carbonate en tant que candidat électrolyte. Cette composite hétérogène présente une conductivité de 0,116 S cm<sup>-1</sup> à 600 °C avec une énergie d'activation de 0,50 eV entre 400-600 °C. Ces propriétés intéressantes avec un coût faible font du nouveau composite un matériau très prometteur pour les SOFC commerciales.

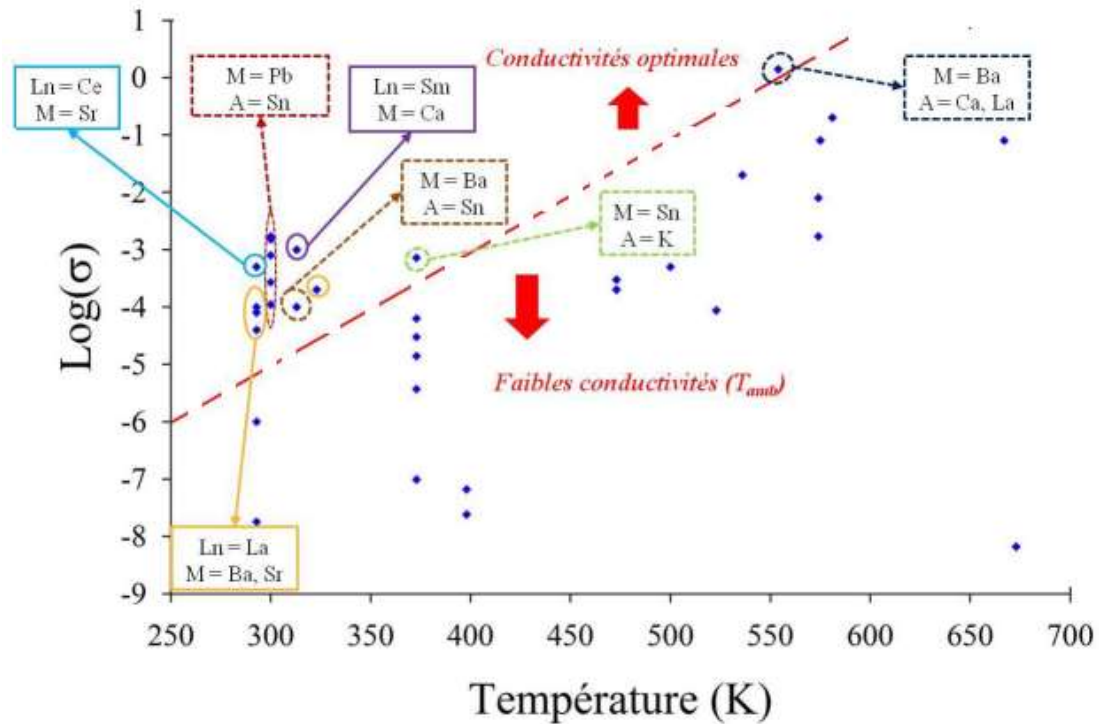
### **VII.1. Électrolyte de type fluorine**

La fluorine de formulation CaF<sub>2</sub>, minéral connu depuis l'antiquité, est très connue par sa stabilité thermique et ses propriétés physico-chimiques intéressantes [114]. Sa conductivité ionique peut être exacerbée par l'introduction de défauts comme espaces interstitiels susceptibles d'accueillir des ions fluorures. La fluorine substituée a été largement discutée dans plusieurs travaux de recherche [115 - 117] afin de créer des lacunes anioniques. Le rôle de ces fluorures interstitiels est donc primordial dans la recherche d'une conductivité ionique élevée pour les phases de type fluorine.

La fluorine a un grand potentiel en tant que matériau d'électrode en électrochimie dans le stockage d'énergie grâce à sa très haute électronégativité et son poids léger. Différents fluorures métalliques peuvent être utilisés comme matières actives afin d'insérer ou dés-insérer l'ion fluorure, qui est associé à une forte enthalpie de liaison. Les caractéristiques ioniques et monovalentes élevées de l'ion fluorure (F<sup>-</sup>) permettent sa conduction rapide dans plusieurs composés. Par conséquent, en choisissant un métal et un fluorure de métal appropriés comme électrodes associées à un fluorure approprié transportant un liquide ou un solide électrolyte, des cellules électrochimiques à haute tension peuvent être construites. En outre, des fluorures métalliques bivalents ou trivalents peuvent être utilisés comme électrodes qui peuvent stocker plus d'un électron par métal, et donc posséder une haute capacité spécifique. Une tension de cellule élevée, associée à une capacité élevée, offre le potentiel pour les batteries à haute densité d'énergie. Plus important encore, les fluorures métalliques montrent une stabilité électrochimique élevée, par conséquent, ils ne libèrent du fluor et offrent une grande sécurité.

Les conducteurs solides fluorés ont des applications considérables avec des conductivités ioniques relativement élevées dans la plage de température comprise entre 400 et

500°C, ce qui en fait des électrolytes dans des batteries "tout solide". A la suite de la découverte de la conductivité ionique dans  $\text{PbF}_2$ , de nombreuses études consacrées à des dopages ont permis d'atteindre des valeurs de conductivité très élevées. La figure 8 illustre l'évolution de la conductivité des fluorures en fonction de dopage.

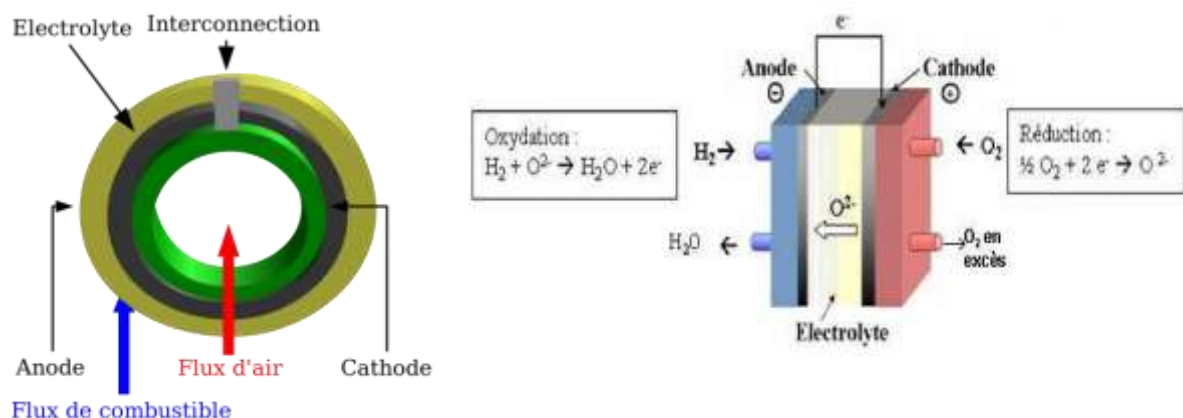


**Figure 8 :** Variation de la conductivité ionique en fonction de la température des meilleurs électrolytes fluorés ( $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{F}_{2+x}$  : traits pointillés ;  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  : traits pleins).

Les matériaux de types structuraux fluorure  $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sn}$  et  $\text{A} = \text{Ca}, \text{La}, \text{Sn}, \text{K}$ ) et surtout tysonite  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$  et  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) possèdent des conductivités anioniques élevées et peuvent être considérés les candidats les plus prometteurs. Les électrolytes ciblés doivent être de bons conducteurs ioniques dès les températures les plus basses, sachant que la valeur de  $10^{-5}$  à  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante est le minimum requis. Les études de substitutions cationiques ont démontré qu'il était possible d'améliorer, parfois de façon très conséquente, la conductivité ionique de ces fluorures.

## VII.2. Électrolytes de type oxydes

Le passage d'un courant à travers l'oxyde conducteur ionique (ions  $O^{2-}$ ) est régi par la demi-équation  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$  à la première interface, puis par la conduction ionique dans l'oxyde et enfin par la demi-équation inverse  $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$  à l'autre interface. Ainsi, la résistance totale est la somme des réactions des électrodes et de la résistance du matériau. Le matériau le plus couramment employé pour les cathodes de cellules d'électrolyse à oxyde solide est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium dopée au nickel [118]. Les piles à combustibles à oxydes solides (ou SOFC selon l'acronyme anglais de *Solid oxide fuel cells*) sont prévues essentiellement pour les applications stationnaires avec une puissance de sortie allant de 1 kW à 2 MW. Elles fonctionnent à très hautes températures (800-1000°C) [119]. Dans les piles à combustible à oxyde solide (Figure 9), l'électrolyte le plus couramment utilisé dans les cellules d'électrolyse à oxyde solide est la zircone stabilisée avec 8 moles % d'oxyde d'yttrium, généralement écrit 8YSZ. La recherche est actuellement orientée vers les *SOFC* fonctionnant à "basse" température (vers 600°C) dans le but de décroître les coûts, en permettant l'utilisation de matériaux métalliques avec de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure conductivité thermique. Certaines industries développent une *SOFC* à bas coût et à basse température (500 à 600 °C) utilisant un oxyde de cérium et gadolinium en remplacement des actuelles céramiques industrielles standard (zircone stabilisée à l'yttrium), et qui permet d'utiliser de l'acier inoxydable afin de supporter la céramique.



**Figure 9 :** Cellule et Mode de fonctionnement d'une pile SOFC.

### VII.3. Electrolytes au lithium et sodium

Les batteries à électrolyte solide au lithium céramique sont amenées à remplacer les batteries lithium-ion traditionnelles et devenir la principale source d'énergie pour la plupart des véhicules électriques. L'immense majorité des électrodes des batteries lithium-ion sont aujourd'hui composées de nickel, de manganèse et de cobalt. Les premières batteries au lithium ont utilisé du lithium métallique comme matériau d'électrode négative mais cette technologie associée à un électrolyte conventionnel liquide a très rapidement révélé des problèmes de sécurité. Dans les batteries Li-ion à électrolyte liquide, l'électrolyte est souvent constitué d'un sel, généralement (hexafluorophosphate de lithium), dissous dans un mélange de solvants organiques appartenant le plus souvent à la famille des carbonates d'alkyles linéaires (carbonates de méthyle ou d'éthyle par exemple) ou cycliques (carbonates d'éthylène ou de propylène) [120]. Il faut noter qu'il existe d'autres types d'électrolyte, sous forme solides ou gélifiés. Les accumulateurs à électrolyte solide présentent plusieurs avantages surtout qu'ils sont chimiquement stables et presque insensibles à l'échauffement.

Le sodium présentant des propriétés chimiques équivalentes à celles du lithium, une abondance bien plus élevée, et donc un coût beaucoup plus faible, peut être utilisé dans des batteries Na ou Na-ion fonctionnant selon le même principe fondamental que les batteries au lithium.

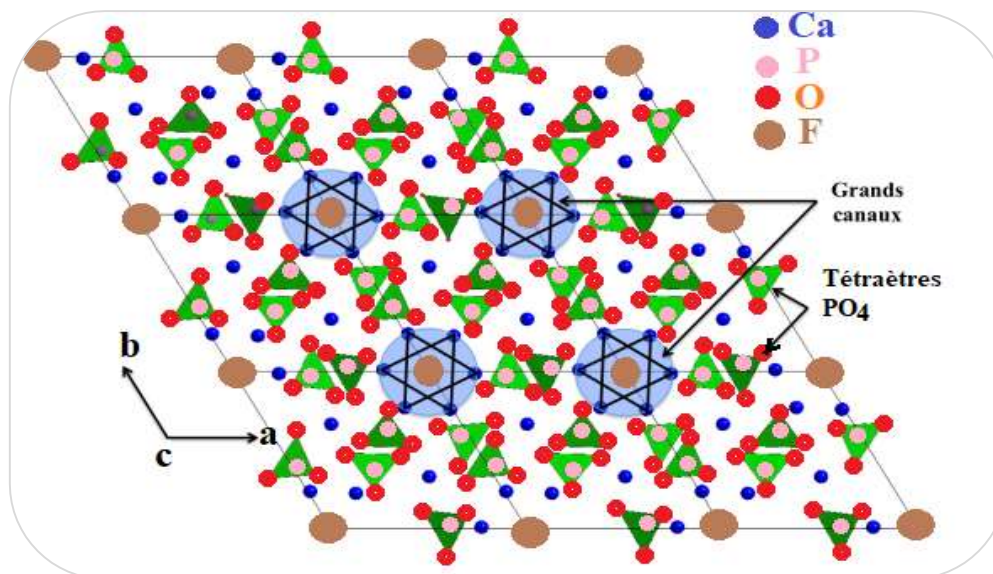
Les batteries au sodium sont une possibilité pour le stockage électrochimique évitant l'utilisation de matériaux stratégiques devenus chers pour la voie lithium [121]. Les accumulateurs au sodium et sodium ion présentent le même principe de fonctionnement que leurs homologues au lithium [122]. Si les accumulateurs au sodium ont fait l'objet de travaux dans les années 70, ils bénéficient d'un regain d'intérêt majeur depuis ces dernières années comme en témoigne le nombre important de publications. Divers matériaux ont été décrits dans la littérature à savoir les composés polyanioniques de formule générique  $\text{NaM}(\text{XO}_4)$  comprenant des tétraèdres  $\text{XO}_4^{n-}$  avec  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$  [123]. Parmi ces matériaux, le composé  $\text{NaFePO}_4$  thermodynamiquement stable présente une conduction ionique moins importante que celui  $\text{LiFePO}_4$ .

Les matériaux de type NASICON (NATrium Super Ionic CONductor)  $\text{AxM}_2(\text{XO}_4)_3$  sont reportés dans la littérature pour la première fois en 1968 résident une importante conductivité

par les ions  $\text{Na}^+$ , et sont considérés comme des électrolytes solides, avant d'être considérés comme matériaux d'insertion. Parmi ces structures, le  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  présente une densité d'énergie élevée et sa courbe de cyclage galvanostatique face au sodium est caractérisée par 2 plateaux en potentiel à 3,4 et 1,6 V versus  $\text{Na}^+/\text{Na}$  pour des capacités respectives de 117 et 50 mAh/g correspondant aux couples redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  [124]. Dans les fluorophosphates [125], l'atome de fluor, très électronégatif, permet d'augmenter davantage le potentiel du matériau d'électrode. Cette famille de matériaux a été considérée récemment pour des applications en accumulateur Li- et Na-ion. D'autres compositions de type  $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) ont été étudiées, mais présentent un potentiel plus faible et une mauvaise rétention de capacité.

#### **VII.4. Electrolytes à base d'apatites**

Les apatites constituent une famille de composés isomorphes de formule chimique:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  dans laquelle les ions  $\text{Ca}^{2+}$  peuvent être substitués totalement ou partiellement par les cations divalents ( $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), trivalents ( $\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) ou monovalents ( $\text{Na}^+, \text{Li}^+$ ), tandis que les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent être remplacés par un anion trivalent,  $\text{VO}_4^{3-}$ , quadrivalent ( $\text{SiO}_4^{4-}, \text{GeO}_4^{4-}$ ) ou divalent ( $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$ ) alors que le fluorure est susceptible d'être substitué par un anion monovalent ( $\text{OH}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ ) ou divalent ( $\text{O}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$ ). Une des particularités structurales de l'apatite est de présenter deux types différents de sites cationiques calciques non équivalents notés Ca(I) et Ca(II), dont le premier est localisé le long d'un tunnel de dimension 2,5 Å, tandis que les atomes Ca(II) forment la bordure du grand tunnel d'un diamètre d'environ 4,5Å (Figure 10). La présence de ces tunnels offre une mobilité remarquable aux ions qu'ils renferment et autorise des substitutions aisées au sein du réseau apatitique [126].

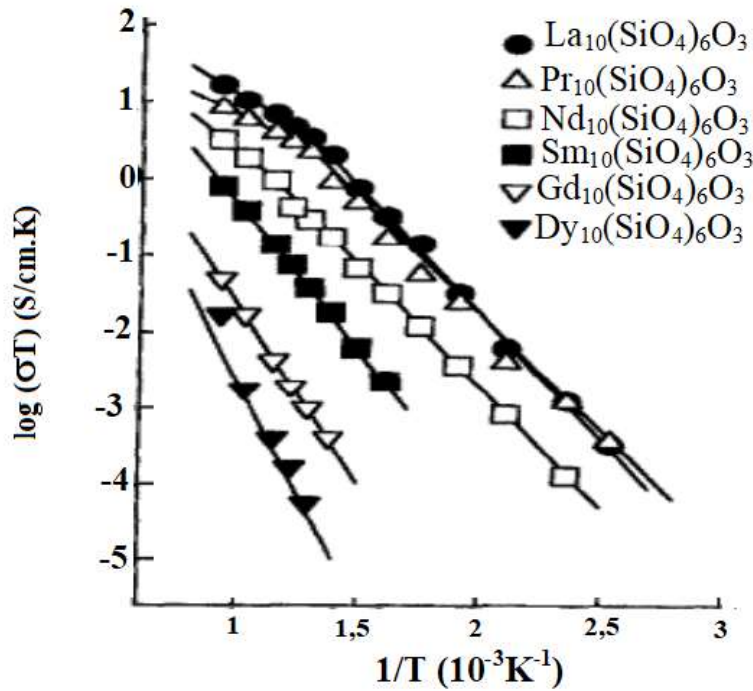


**Figure 10** : Structure de la maille de la fluorapatite.

Plusieurs recherches ont permis de développer considérablement les connaissances sur les propriétés électriques des apatites. La conduction ionique est liée à la nature de la structure, aux ions constitutifs de la charpente et à la dimensionnalité réduite de la maille cristalline de l'apatite. En effet, la présence des canaux dans le réseau apatitique et le faible indice de coordination des ions dans la structure permettent d'obtenir une meilleure conduction. Les apatites sont considérées généralement, comme des électrolytes conducteurs ioniques.

Les oxyapatites, de structure cristalline hexagonale, possèdent de grands canaux qui favorisent la diffusion des ions O<sup>2-</sup>. Les oxyapatites de terres rares de composition RE<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> représentent ainsi la grande majorité des apatites étudiées pour des applications dans les SOFC. Les valeurs de conductivité ionique peuvent dépasser celle de la zircone yttrée à 700°C [127].

La figure 11 montre l'évolution de la conductivité selon la formulation d'oxyapatite de terres rares. Les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues pour la composition contenant du lanthane (Tableau 6).



**Figure 11** : Evolution de la conductivité ionique selon la formulation des oxyapatites  $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ –Re=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy).

**Tableau 6** : Evolution des propriétés de conduction ionique en fonction de la taille de la terre rare utilisée dans les oxyapatites lacunaires de type  $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ .

Compositions	Rayon ionique du cation (Å)	Conductivité $\sigma$ ( $S.cm^{-1}$ ) à 500°C	Energie d'activation $E_a$ (eV)
La <sub>9,33</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,15	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,74
Pr <sub>9,33</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,09	$0,81 \cdot 10^{-4}$	0,75
Nd <sub>9,33</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,08	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,72
Sm <sub>9,33</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,04	$0,22 \cdot 10^{-4}$	0,83
Gd <sub>9,33</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,02	$0,02 \cdot 10^{-4}$	0,95

Par ailleurs, les apatites font partie des rares matériaux qui peuvent présenter une conduction ionique pure. Elles présentent également une grande tolérance à l'insertion d'ions

substituants et leur structure est réputée pour être d'une grande stabilité [128]. C'est le cas des oxyapatites stœchiométriques de type  $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4,\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  ou lacunaires de type  $\text{Ln}_{9,33}(\text{SiO}_4,\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ . La taille et la polarisabilité du cation et l'existence des lacunes sont des éléments clés qui affectent la conductivité. L'association des lacunes cationiques avec les gros cations substituants (comme  $\text{Ba}^{2+}$ ) permettait d'améliorer les valeurs de conductivité ionique par rapport à l'apatite de référence  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Un mécanisme de conduction ionique classique nécessite le plus souvent l'existence, dans la structure, de sites interstitiels ou de lacunes anioniques. Les ions  $\text{O}^{2-}$  vont se déplacer le long de l'axe c via des lacunes anioniques positionnées en 2a. La présence de lacunes cationiques sur le site Me de la composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , semble faciliter les phénomènes de relaxation et joue alors un rôle important dans la compréhension des phénomènes de diffusion.

L'ensemble de ces caractéristiques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrolyte qui autorise une application potentielle dans les pompes électrochimiques à oxygène et plus particulièrement dans les piles à combustible de type SOFC en tant qu'électrolyte solide.

Les propriétés électriques des fluorapatites ont été développées par plusieurs auteurs [129 - 131]. Ces auteurs ont montré que les propriétés conductrices de ces matériaux dépendent surtout de la nature des ions constitutifs de la charpente, du nombre de porteurs de charges et de leur localisation dans les sites cristallographiques.

En fonction de leur composition, elles peuvent être de bons conducteurs cationiques et/ou anioniques. La conductivité dans l'hydroxyapatite est thermiquement activée et dépend autant de la nature du cation  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ) que du taux d'insertion des cations plus ou moins chargés. De plus, pour le cas particulier des apatites phosphoplombeuses, il a été montré que la fluorapatite  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  présente des propriétés de conduction plus performantes que celles de l'hydroxyapatite correspondante  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . En effet, les protons des groupements  $\text{OH}^-$  et les fluorures  $\text{F}^-$  présents dans les tunnels de la structure apatitique de faible indice de coordination sont responsables de cette conduction ionique de l'apatite [132 - 135]. Cependant, les fluorapatites présentent des propriétés de conduction ionique plus performantes que les hydroxyapatites [129].

Le comportement électrique des matériaux de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  a été étudié par Maiti et coll. [136]. La conductivité ionique dépend du taux de fluor introduit et elle est meilleure pour une valeur de  $x=1$  où les protons  $\text{H}^+$  diffusent entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{F}^-$  le long de l'axe (oz) du réseau apatitique. Dans le cas où  $x>1$ , les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{F}^-$  sont les porteurs de charges et dans le cas extrême, les ions fluorures assurent la conduction ionique. Comme nous l'avons décrit, les ions fluorures sont mobiles dans la plupart des structures et en particulier dans la structure fluorine, ils donnent une bonne conduction [136].

D'autres travaux ont abordé l'effet des cations trivalents sur la variation de la conductivité de l'hydroxyapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Ces études ont été effectuées pour des séries d'oxyhydroxyapatites phosphocalciques au lanthane et yttrium  $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Y}$ ) dont le taux de substitution  $x$  est compris entre 0 et 2 [137]. Une meilleure conductivité a été obtenue pour le cas de l'apatite d'yttrium pour  $x = 0,65$  où les porteurs de charges sont principalement les protons  $\text{H}^+$  délocalisés selon les ions  $\text{O}^{2-}$  se trouvant dans le grand tunnel de l'apatite.

Par ailleurs, Hartog a évalué la mobilité des cations  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réseau de l'apatite, dont la conductivité est très faible [138]. En effet, le calcium est un élément divalent qui possède un rayon ionique important ( $r_i=0.99\text{Å}$ ). Pour cela, la diffusion de cet élément est difficile. Par contre, les ions monovalents comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  pourraient être plus mobiles que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  comme il était démontré dans la plupart des matériaux tels que les Nasicons [139, 140],  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  [141],  $\text{NaMnO}_4$  [142]. Dans ce contexte, les apatites substituées et lacunaires  $\text{Pb}_8\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ont été également développées pour mieux élucider les paramètres géométriques gérant la conduction purement cationique des apatites dans l'intervalle de température 200-500°C [143]. De cette étude, il a été mis en évidence la variation de la conductivité ionique selon la nature des ions monovalents ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Ag}^+$ ). La mobilité des ions  $\text{Na}^+$  est aussi observée dans les apatites de type  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$  [129]. Les meilleures conductivités sont observées dans le cas où les ions  $\text{Na}^+$  occupent les tunnels de type Ca(I), qui semblent donc être favorables à la diffusion de petits cations monovalents.

Plusieurs autres substitutions ont été évoquées pour favoriser la mobilité des ions sodium dans la structure de la fluorapatite comme il était décrit dans la référence [144].

Les propriétés de conduction cationique des fluorapatites sont dues à leur structure cristallographique à savoir la présence de tunnels au sein desquels sont situés les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{F}^-$  offre respectivement en effet des chemins de diffusion tri et unidimensionnelles privilégiés. Cette conduction est cependant un phénomène relativement complexe et sensible à un grand nombre de paramètres. L'utilisation des fluorapatites en tant qu'électrolyte solide est cependant digne d'intérêt. Un grand nombre de substituants peut s'intégrer en solution solide dans la structure apatitique et avoir une influence notable sur les mécanismes de conduction, et ce par l'intermédiaire des répercussions des substitutions sur la stœchiométrie et les paramètres de maille du cristal. La substitution par des cations de plus petite taille et de charge faible ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) conduit à leur localisation préférentielle sur les sites de type Ca(I) et permet une bonne diffusion le long de tunnel. Il apparaît que la présence de lacunes cationiques est un point essentiel dans les mécanismes régissant la diffusion de ces ions. Il a été mis en évidence un taux de lacune optimal favorisant une meilleure conductivité ionique.

Il est à noter que tous les travaux de recherche menés sur les électrolytes solides dérivés de l'apatite ont mis en évidence une très grande variété de matériaux apatitiques conducteurs préparés uniquement à partir de précurseurs commerciaux en jouant sur les substitutions. Beaucoup de ces méthodes peuvent être basées sur des réactions à l'état solide dans la mesure où elles permettent d'effectuer la synthèse d'apatites à des températures assez peu élevées. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre et favorisée par la diffusion des éléments en phase solide à haute température ainsi qu'elle nécessite relativement peu de matériel. Sachant que les apatites synthétiques sont analogues aux apatites naturelles (phosphates naturels), aucune étude n'a été réalisée à notre connaissance sur l'utilisation du phosphate naturel comme précurseur des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  afin de préparer un électrolyte solide conducteur. Cela peut valoriser le minerai phosphaté pour une application énergétique, d'où l'un des objectifs de cette thèse.

## **Conclusion**

Les études menées jusqu'à présent sur le piégeage des ions métalliques fournissent énormément d'hypothèses, très peu d'entre elles prennent en compte les propriétés particulières des techniques de traitement. Ainsi, la réactivité de la surface des minéraux est très souvent confondue avec celle des sites cristallographiques. Enfin, la plupart des auteurs ont utilisé la

technique d'adsorption en colonne ou en batch pour étudier certaines interactions chimiques soluté - solide. La détermination du mécanisme de piégeage des cations métalliques par les phosphates naturels de composition variable selon leur origine passe nécessairement par le contrôle de chacun des composants du système, et plus particulièrement sa composition chimique et les propriétés de sa surface qui sera une étape essentielle de nos travaux de recherche.

Au cours des dernières années, un grand intérêt a été porté à la valorisation des phosphates comme étant des matériaux conducteurs ioniques pour leur utilisation comme électrolytes solides. Les électrolytes céramiques dominent au niveau de la stabilité thermique, un critère clé pour le développement de batteries sécuritaires. Dans le cadre de la recherche de conducteurs ioniques performants à base de phosphates, nous présentons dans cette étude les propriétés de conduction électrique des électrolytes solides conducteurs dérivés du phosphate naturel marocain. Le défi des électrolytes céramiques à base des phosphates est principalement relié au développement d'un matériau stable à l'air ambiant et à l'humidité, présentant une large fenêtre de stabilité électrochimique et une conductivité ionique approchant le mS/cm.

## **Chapitre II : Propriétés physico-chimiques des phosphates naturels marocains**

## **Introduction**

Le sous-sol Marocain renferme un nombre important de gisements phosphatés d'origine ignée et sédimentaire [145]. La formation de roches phosphatées dépend du temps et du lieu de la sédimentation [146]. On distingue alors : (i) des gisements continentaux (Karsts et sols), leur volume est grand mais leurs teneurs en phosphore sont faibles et (ii) des gisements épicontinentaux (lagons et bassins peu profonds).

Les études de minéralisation et de caractérisation des échantillons des phosphates naturels devraient fournir les informations sur :

- La teneur en phosphore et les minéraux de la gangue, ainsi que les quantités relatives d'espèces minérales et organiques présentes,
- La taille des particules des divers minéraux dans la structure des phosphates naturels, ce qui affecte leur dissolution,
- L'analyse chimique complète et la caractérisation structurale et texturale permettant de déterminer qualitativement et quantitativement les espèces chimiques au sein des composants minéraux et leur distribution dans la matrice.

En se basant sur une telle minéralogie, il est éventuel de savoir la teneur du phosphore en fonction du site géographique du minerai et de la profondeur, sachant que le phosphore est l'élément principal aux différents procédés de la fabrication de l'acide phosphorique, de la production d'engrais et d'autres applications éventuelles.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à réaliser une étude comparative entre les phosphates naturels qui proviennent des gisements de Benguérir et de Khouribga utilisant diverses techniques.

### **I. Préparation des échantillons**

Les échantillons des minerais de phosphate ont été traités premièrement pour l'élimination de certaines impuretés. La préparation consiste à concasser le minerai mécaniquement jusqu'à

une granulométrie inférieure à 10 mm. Ce procédé a été réalisé par le fournisseur du phosphate naturel (OCP).

L'homogénéité des échantillons phosphatés et leur granulométrie doivent être bien maîtrisées avant d'être examinés. Chaque échantillon a subi un traitement préalable pour éliminer les impuretés associées aux minéraux phosphatés comme indiqué ci-dessous [23, 147]:

1°) Le criblage : tous les échantillons doivent passer par une opération de tamisage de 10x10 mm afin d'éliminer les stériles (tout solide autre que le phosphate et qu'on cherche à éliminer par différents moyens : criblage, tamisage, séchage...). L'échantillon doit subir aussi un étuvage à  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures, afin d'éliminer l'humidité et de faciliter le quartage et le broyage.

2°) Broyage : c'est une opération mécanique qui s'effectue à l'aide d'un broyeur à disque afin de réduire les dimensions des grains et faciliter par la suite l'attaque acide.

3°) Séparation granulométrique : Après broyage, on passe l'échantillon broyé dans des tamis progressives en trois fractions : i)  $F_1 > 400 \mu\text{m}$ , (ii)  $100 \mu\text{m} < F_2 < 400 \mu\text{m}$  et (iii)  $F_3 < 100 \mu\text{m}$  dont la dernière fraction la plus fine riche en phosphate naturel qui est conservée et séchée à l'étuve puis analysée. Cette opération permet de ramener la granulométrie des phosphates à une zone comprise entre 63 et 125  $\mu\text{m}$ . Cette dimension correspond à une norme couramment utilisée pour une dissolution de la majorité des phosphates naturels. Evidemment, l'échantillon phosphaté subit un deuxième étuvage à la même température ( $105^{\circ}\text{C}$ ) pendant quelques heures pour éliminer encore l'humidité intergranulaire avant d'être analysé.

## **II. Etude comparative du phosphate naturel de Benguérir et de Khouribga**

### **II. 1. Examen par diffraction des rayons X (DRX)**

L'examen par DRX des échantillons a été effectué au moyen d'un diffractomètre sur poudre PANalytical X'Pert Pro, en utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les données ont été collectées dans l'intervalle  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ),  $10-80^{\circ}$  avec un pas de  $0,02^{\circ}/\text{s}$ . La figure 12 montre les diffractogrammes des phosphates naturels présentant des raies fines. L'analyse montre que les phosphates naturels sont constitués de différentes phases cristallines pour les deux types de phosphate naturel. L'analyse de ces diagrammes par isotopie avec les diagrammes des

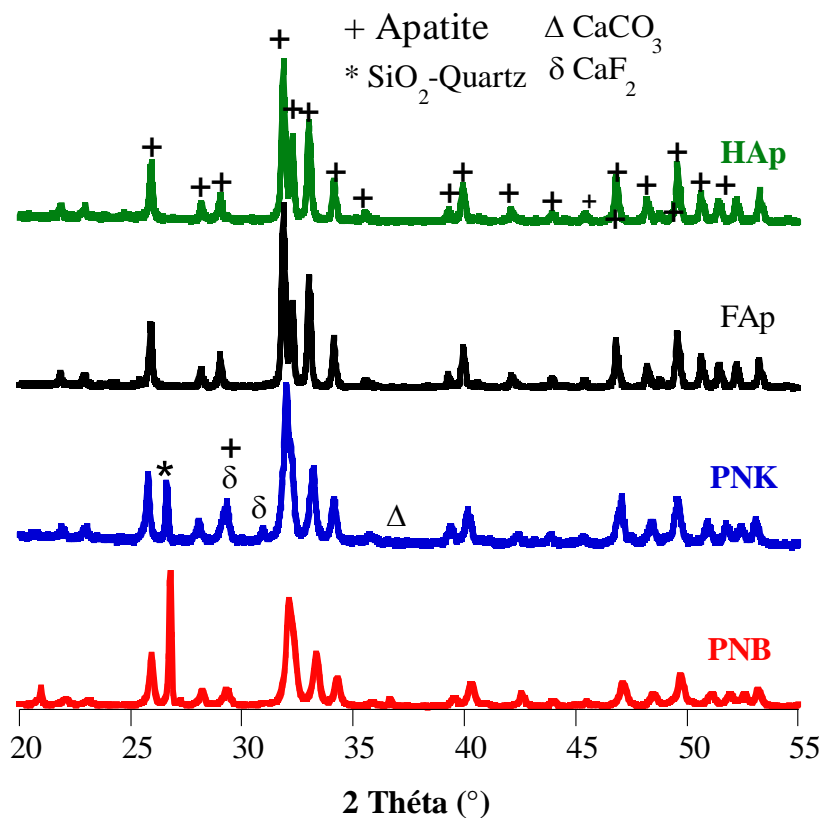
références de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite, montre que les solides cristallisent dans le système hexagonal.

Tout d'abord, l'analyse du phosphate PNB étuvé à 100°C montre la présence des principales raies de diffraction à des angles de diffraction ( $2\theta$ ) vers 25,84°; 32,13°; 33,34° et 34,12° attribuables à la phase apatitique et correspondent respectivement aux plans (hkl) (002), (211), (300) et (202) (JCPDS 09-0432). Dans le cas du phosphate PNK, ces raies sont légèrement décalées et se situent vers 25,95° ; 32,96° ; 33,14° et 34,24°.

En plus de la phase apatitique, la présence de la silice, sous forme SiO<sub>2</sub>-quartz d'une raie principale  $2\theta=26,62^\circ$  est plus intense dans le cas de l'échantillon PNB. Le dépouillement de ces diffractogrammes indique aussi la présence d'autres minéraux tels que la calcite (CaCO<sub>3</sub>) à  $2\theta=35,73^\circ$  et la fluorine (CaF<sub>2</sub>) vers  $2\theta=29,35^\circ$ . La calcite existe en très petite quantité tandis que la raie de la fluorine est enchevauchée avec une des raies de l'apatite. Notons que l'absence de la fraction argileuse détectée dans la plupart des gisements phosphates à savoir la palygorskite (Mg, Al)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> et la sanidine (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) montre que les traitements effectués préalablement sont efficaces et aboutissent à des échantillons de phosphates purifiés et riche en phosphate. La présence de ces phases argileuses affecte amplement la qualité du phosphate à attaquer en milieu acide pour la production d'acide phosphorique agissant aussi sur le processus de filtration (colmatage rapide). Cette minéralogie a été aussi observée dans le phosphate naturel marocain de Youssoufia (Maroc) comme dans la majorité de gisements de phosphate étrangers [148, 149]. Comme il est décrit dans plusieurs travaux de recherche, la nature de l'extraction du phosphate naturel, le traitement effectué au préalable et la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peuvent influencer les caractéristiques minéralogiques du produit fini.

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  de la maille de la phase apatitique calculées à partir de la loi de Bragg utilisant la méthode des moindres carrés des deux phosphates naturels étudiés sont regroupés dans le Tableau 7. La comparaison de ces paramètres avec ceux de la fluorapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> et l'hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> rapportés dans la littérature nous permet de prédire que les phosphates étudiés sont composés principalement d'une Froncolite qui est une apatite carbonatée bien cristallisée [150]. Les paramètres cristallins sont beaucoup plus comparables à ceux de la francolite qu'à ceux de la fluorapatite. La différence des paramètres

peut s'interpréter en considérant la substitution dans le réseau de l'apatite, des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ..., et également par la substitution partielle des ions phosphates par les ions carbonates comme le montre les analyses chimiques ci-après.



**Figure 12 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des phosphates naturels étuvés de Benguérir et de Khouribga comparés à ceux de la fluorapatite FAp et de l'hydroxyapatite HAp.

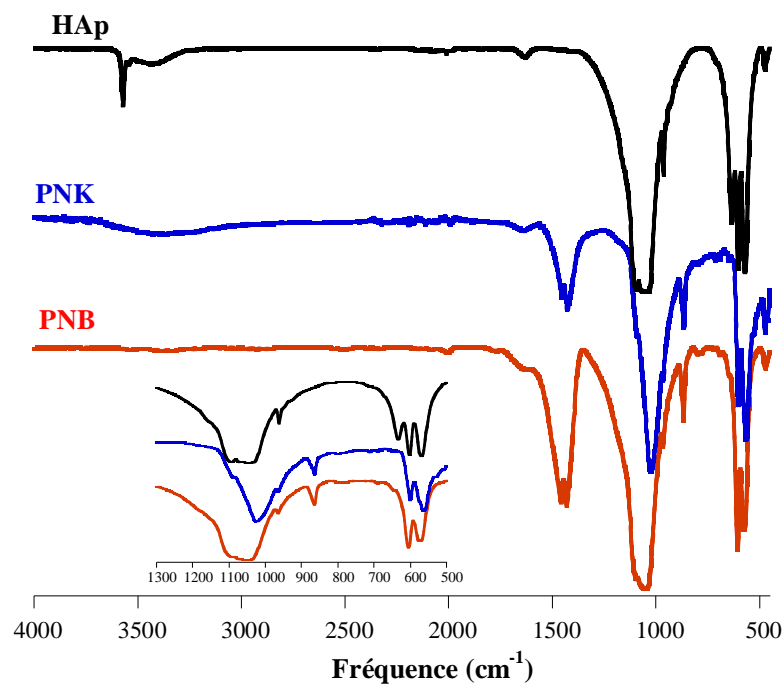
**Tableau 7 :** Paramètres de maille des phosphates naturels de Benguérir et de Khouribga comparés à ceux de la fluorapatite, d'hydroxyapatite de la Francolite.

	PNB	PNK	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Francolite [150]
$(a \pm 0,004)$ (Å)	9,360	9,365	9,372	9,421	9,361
$(c \pm 0,002)$ (Å)	6,889	6,878	6,888	6,882	6,892

## II. 2. Examen par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Brüker IFS66v à transformée de Fourier. Le spectre étudié s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres IR des deux phosphates naturels PNB et PNK présentent deux régions de réflexion intenses caractéristiques de vibrations fondamentales des groupements  $\text{PO}_4$  (Figure 13). En effet, des bandes d'absorption symétrique et antisymétrique des groupements  $\text{PO}_4$  se situent dans le domaine compris entre 1100  $\text{cm}^{-1}$  et 950  $\text{cm}^{-1}$  et celles de déformation entre 571 et 601  $\text{cm}^{-1}$  ont été détectées. Pour une analyse plus précise, un léger déplacement de ces bandes a été observé vers les basses fréquences pour le PNK par rapport au PNB (Tableau 8). Ceci est lié au taux de substitution et à la nature d'éléments qu'ils peuvent être présents dans la structure cristalline du PNK. Nous avons identifié aussi les bandes d'absorption caractéristiques des carbonates à 1458  $\text{cm}^{-1}$ , 1430  $\text{cm}^{-1}$  et 871  $\text{cm}^{-1}$ . A noter également que les spectres IR des deux échantillons de phosphate PNB et PNK ne montrent aucune bande d'absorption caractéristique des ions hydroxyle  $\text{OH}^-$  autour de 3560  $\text{cm}^{-1}$  et 630  $\text{cm}^{-1}$  comme on le trouve dans le cas de l'hydroxyapatite synthétique HAp. Ce qui confirme que ces phosphates naturels étuvés à 100°C sont isomorphes à une fluorapatite carbonatée comme nous allons le prouver par l'analyse chimique du Fluor. D'autres bandes attribuables à la présence des traces des composés carbonylés apparaissent entre 2000-2500  $\text{cm}^{-1}$ . De même, nous soulignons que les bandes IR caractéristiques à  $\text{SiO}_2$ -quartz détectées par DRX se chevauchent avec les bandes  $\text{PO}_4$  dans les mêmes domaines d'absorption infrarouge. Ceci montre que les deux phosphates naturels possèdent les mêmes groupements fonctionnels.



**Figure 13 :** Spectres IR des phosphates naturels comparés à celui d'hydroxyapatite phosphocalcique.

**Tableau 8:** Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite.

	PNB	PNK	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	Fluorapatite carbonatée	Hydroxyapatite
OH	-	-	-	-	3630, 630
PO <sub>4</sub>	1093	1091	1091	1089	1088
	1050	1025	1024	1022	1020
	964	962	960	961	962
	606	602	602	602	601
	573	565	565	565	566
CO <sub>3</sub>	1459	1455		1445	
	1432	1428	-	1418	-
	871	867		865	

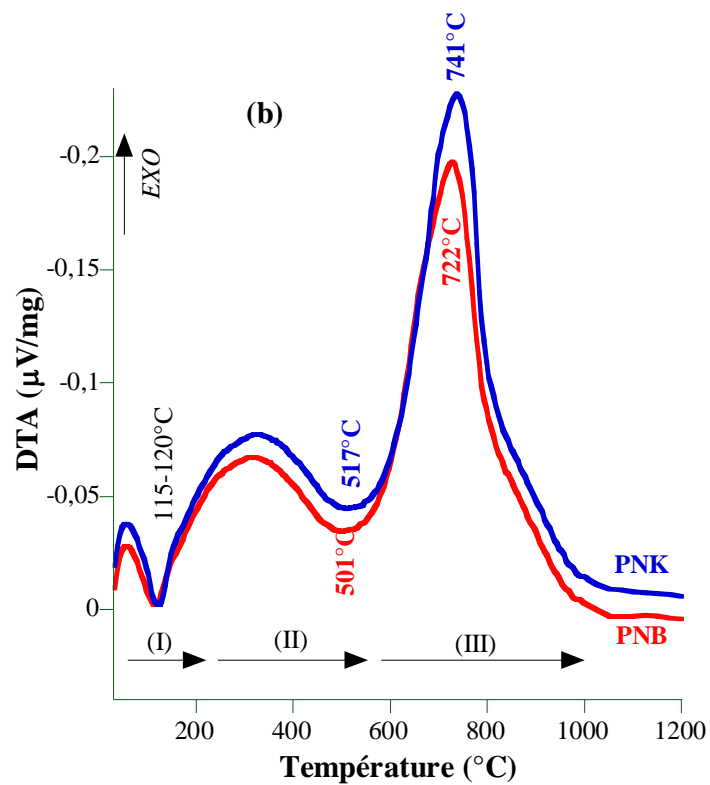
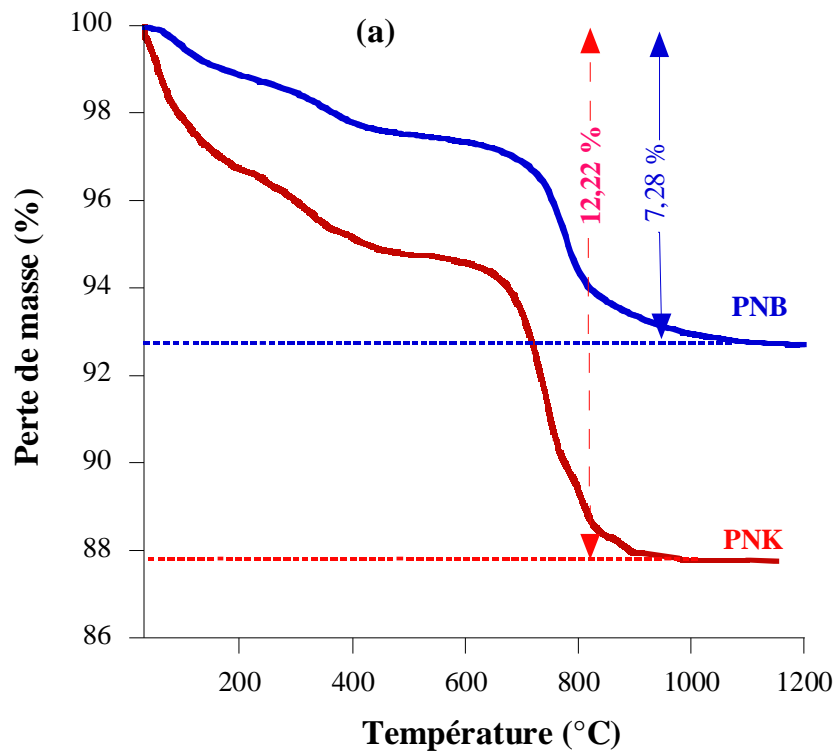
### II. 3. Analyses thermiques

En plus de leur utilisation comme techniques de détermination du taux de matière organique et la maîtrise de la température de leur décomposition complète, les analyses thermiques (ATG/ATD) sont particulièrement intéressantes comme méthode d'étude fine et complémentaire, surtout si elles sont appliquées à des minéraux relativement complexes. C'est ainsi qu'elles rendent possible dans le cas des phosphates naturels où leurs caractéristiques thermiques de chacun dépendent de leur origine. Ces méthodes font appel à (i) la détermination de la perte de poids au cours du chauffage de l'échantillon, (ii) au dégagement ou absorption de chaleur au cours du chauffage, et (iii) la destruction des réseaux et réarrangements cristallins à haute température. Dans notre cas, nous nous sommes plus intéressés à déterminer la perte de poids et la température de décomposition de la matière organique et les carbonates que par la cinétique et le mécanisme de transformation. En effet, le chauffage engendre une agitation moléculaire de plus en plus intense. Si l'énergie calorifique apportée est supérieure aux énergies de liaisons des molécules formant le solide, il y a rupture de ces liaisons et émissions de gaz issus de la décomposition thermique des composés organiques et carbonatés contenus dans le phosphate naturel.

Etant le phosphate naturel est considéré comme une matrice très complexe associant plusieurs constituants chimiques minéraux et organiques, sa dégradation fait généralement intervenir de nombreuses réactions de désorption des composés volatils et de combustion des entités résistants avec des mécanismes spécifiques pour chaque étape. Cependant, il est souvent difficile d'identifier l'ensemble des produits formés et des réactions chimiques décrivant la décomposition thermique d'un minerai de phosphate. Au cours des analyses thermiques, la perte de masse de l'échantillon est enregistrée au cours du temps et donc de la température permettant dans un second temps le tracé de la vitesse de perte de masse en fonction de la température. La figure 14 illustre les événements qui interviennent au cours du chauffage d'un phosphate naturel issus de deux régions marocaines de Benguérir (PNB) et Khouribga (PNB) jusqu'à 1200°C.

L'analyse des courbes montre la présence de trois principaux événements thermiques et chaque phénomène thermique est donc le siège des réactions chimiques différentes. Le tableau 9 fournit quelques renseignements sur les phénomènes thermiques effectués.

- ✓ - De l'ambiante à 200°C: Désorption de l'eau adsorbée à la surface de la poudre. Comparé au PNB, l'eau adsorbée sur la surface de PNK est plus importante.
- ✓ - De 120°C à 600°C : Dégradation de certaines matières organiques et carbonatées qui ne sont pas directement liées au réseau apatitique. Les pertes de masse obtenues dans ce domaine de température sont comparables dans les deux phosphates.
- ✓ Au-delà de 600°C : Décomposition des carbonates liés à la structure de l'apatite sous ses deux formes A et B et au départ des molécules d'eau lors des transformations structurales. Les pertes de masse sont clairement différentes indiquant que le phosphate PNK contient plus de carbonates que PNB.



**Figure 14 :** Courbes ATG (a) et ATD (b) des phosphates naturels PNB et PNK étuvés.

**Tableau 9** : Pertes de masse calculées à partir des courbes ATG des phosphates PNB et PNK étuvés.

	Perte de masse (%)			Perte de masse totale
	<200°C	200<T<600°C	>600°C	
<b>PNB</b>	0,88	1,85	4,55	7,25
<b>PNK</b>	3,30	1,92	6,98	12,28

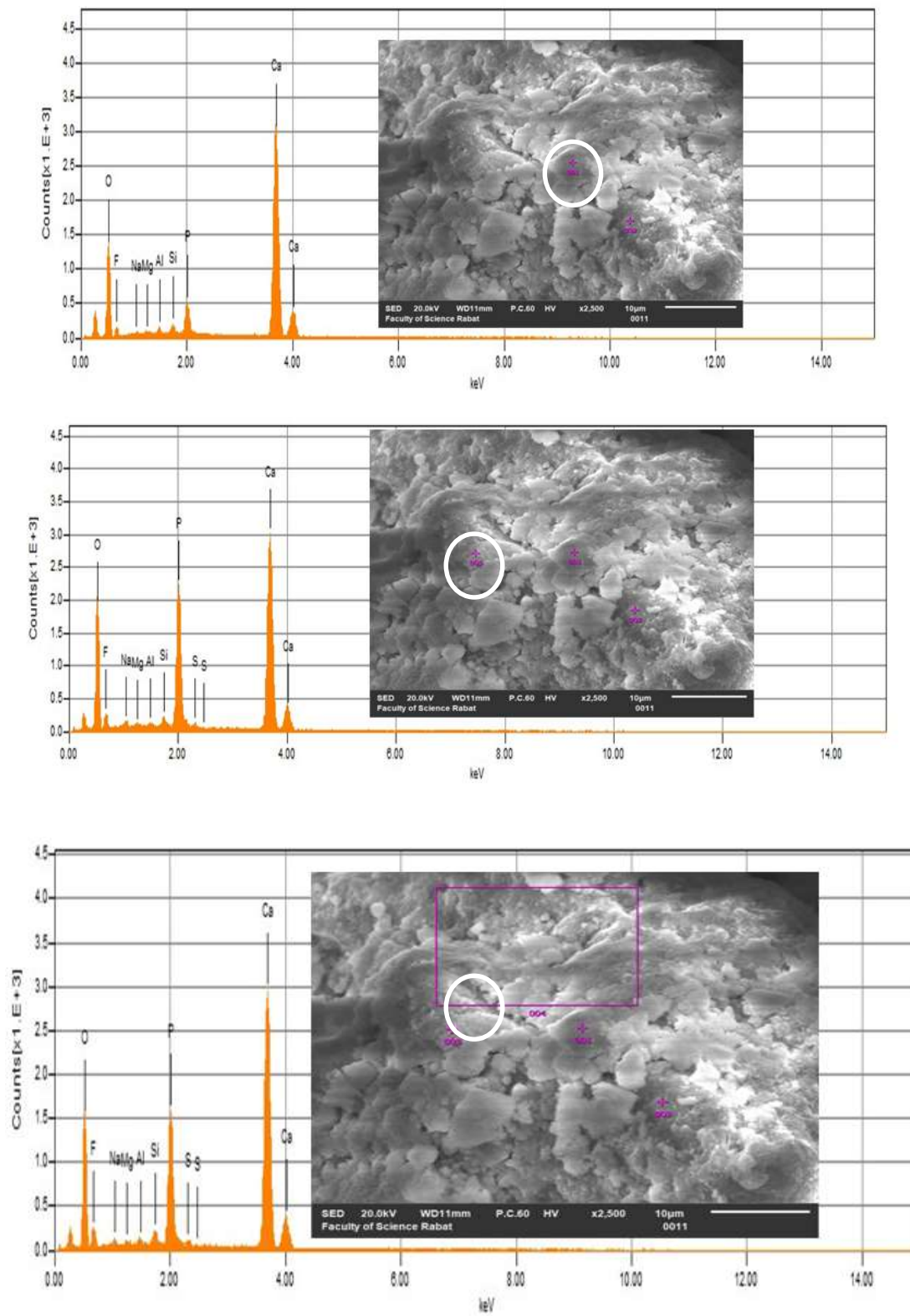
A noter que ces deux types de phosphates PNB et PNK ne se distinguent que par leur perte de masse. Cependant, l'étude du comportement thermique à haute température de ces phosphates est en partie liée au problème de la séparation des minéraux et/ou à leur réaction entre eux. Ceci est en relation avec la réactivité des impuretés minérales ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) avec la fluorapatite comme étant la phase majoritaire. Au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , la formation d'une nouvelle structure de la fluorapatite résultant des oxydes métalliques et de la silice associée au départ comme étant des impuretés agissant sur la forme cristalline et les propriétés physico-chimiques de la fluorapatite formée. En fonction de la température de recuit, la diffusion des ions au sein du réseau de l'apatite devient plus ou moins rapide et la concentration de ces ions minéralisateurs influe sur les propriétés physiques et chimiques des minéraux cristallins formés (conductivité thermique, conductivité électrique, diélectrique etc...). Ainsi, la formation de la fluorapatite phosphosilicatée dopée résultant d'une réaction chimique in situ entre la fluorapatite carbonatée et la silice en présence de plusieurs autres impuretés minérales demeure un produit fini d'application intéressante que nous aborderons dans le chapitre III. Au-dessus de  $1000^\circ\text{C}$ , la céramisation de la poudre peut commencer, surtout la présence d'ions  $\text{Na}^+$  et de sulfates la favorise comme il était décrit dans plusieurs travaux de recherche sur les apatites sulfatées [129,167,168].

Par conséquent, l'analyse thermique peut être avantageusement utilisée comme méthode rapide et peu coûteuse pour l'évaluation de la composition chimique des minéraux phosphatés. A partir de ceci, nous avons constaté que la température optimale pour la calcination des deux phosphates naturels étudiés est de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$  et les produits finis dérivés du phosphate naturel sont stables à cette température comme nous allons les prouver par l'étude par diffraction des RX dans le chapitre III.

## II. 4 : Analyses chimiques des phosphates naturels

La technique EDX (Energy-dispersive X-ray) ou la spectrométrie X par dispersion en énergie est une technique d'analyse chimique multi élémentaire très rapide et non-destructive. Pour chaque échantillon, l'analyse a été effectuée sur plusieurs zones prises de l'image MEB de l'échantillon. Malgré les résultats obtenus montrent que les zones n'ont pas la même composition chimique, une moyenne statistique a été considérée. Notons que les teneurs en O, F, Si, Ca et P sont aussi différentes pour toutes les zones sélectionnées et par conséquent, l'échantillon n'est pas homogène. A titre d'exemple, la figure 15 représente les résultats obtenus pour des mesures effectués sur trois zones de la surface de l'échantillon de PNK. Nous observons que l'intensité du pic relatif au phosphore diffère d'une zone à l'autre.

Les informations complètes et précises sont difficiles à obtenir puisque la minéralogie des phosphates naturels PNB et PNK est assez différente et complexe, mais ils sont principalement composés de calcium, du phosphore et du fluor associés évidemment à des multiples éléments (Mg, Si, Na, Mg, Al, ...). Ces résultats sont confrontés à ceux issus de la méthode de la fluorescence des rayons X (FRX), qui est une propriété spectrale atomique, très précise pour fournir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition de beaucoup d'échantillons. Le choix de cette technique de mesure a été basé sur ses avantages qui sont : (i) l'analyse multi-élémentaire simultanée et rapide, (ii) la plage dynamique étendue, (iii) la préparation de l'échantillon est simple et facile, (iv) la reproductibilité et (v) les faibles coûts d'exploitation. Elle donne des teneurs précises pour tous les constituants principaux du minerai de phosphate (Ca, P, F). Le tableau 10 rassemble la composition chimique des deux phosphates naturels PNB et PNK. Les teneurs des éléments sont proches de celles décrits par d'autres chercheurs. Ainsi, l'écart obtenu entre les résultats d'analyse par FRX et EDX reste faible.



**Figure 15 :** Images MEB et leur analyse EDX réalisées sur trois zones de la surface de l'échantillon de PNK étuvé montrant l'hétérogénéité de la surface correspondante

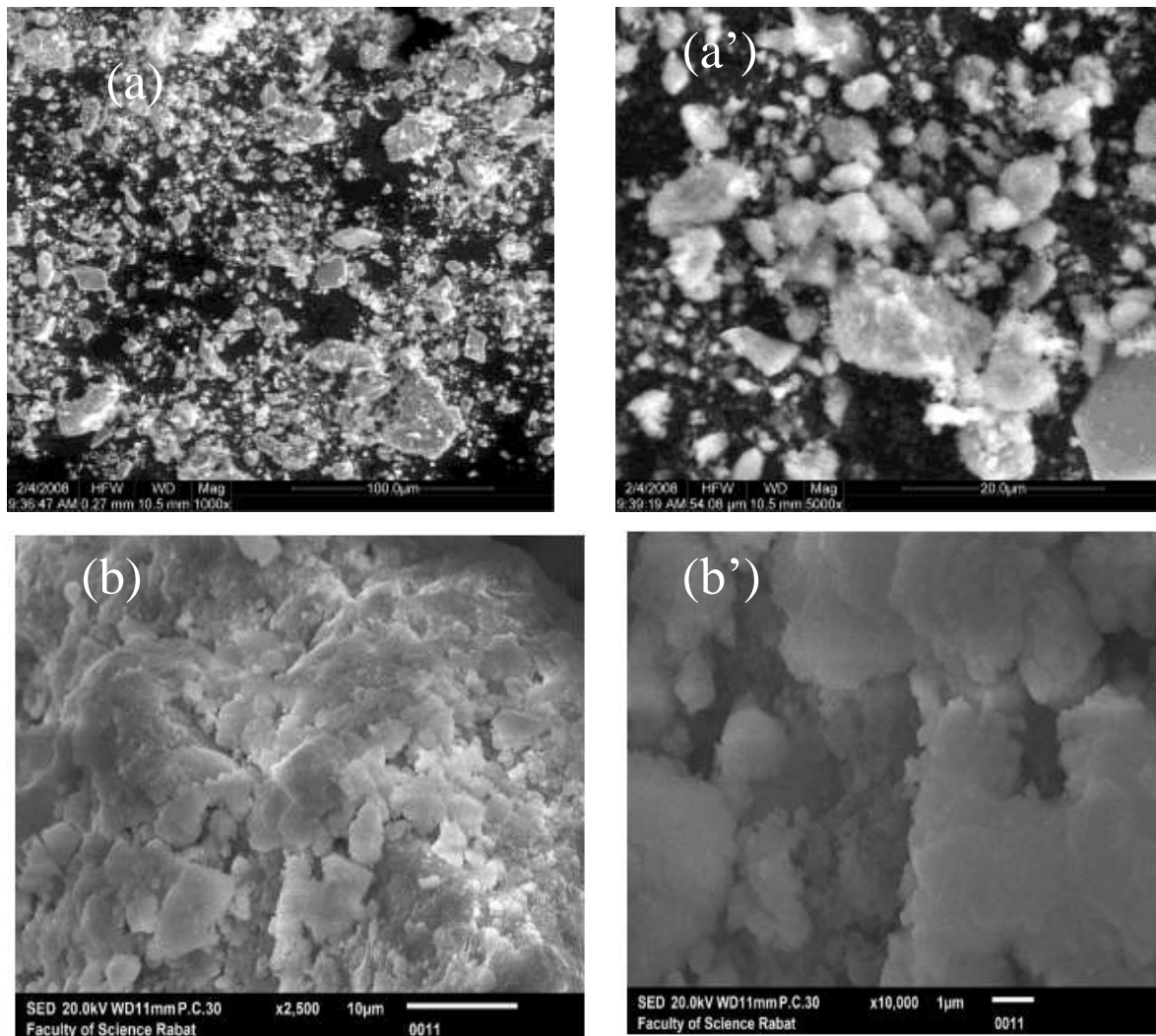
Le rapport molaire Ca/P du phosphate de Benguéir PNB est d'environ 1,97, ce qui est légèrement supérieur à celui PNK et l'apatite phosphocalcique stoechiométrique (Ca/P = 1,667). Cette différence de rapport est due à la présence de carbonates et d'autres impuretés dans le minerai, comme le montre les résultats de DRX et d'IR. L'analyse du phosphate de Khouribga a montré la présence des mêmes éléments que celle du phosphate de Benguéir, le rapport Ca/P est estimé d'être égale à 1,84.

**Tableau 10 :** Analyse chimique par Fluorescence aux rayons X (FRX) des principaux éléments chimiques dans les phosphates naturels de Khouribga et de Benguéir étuvés à 100°C.

	Ca(%)	P(%)	Na(%)	S(%)	Si(%)	F(%)	Ca/P
PNB	37,84	15,03	0,79	0,78	1,78	3,07	1,97
PNK	36,87	15,51	1,58	1,26	1,85	2,81	1,84

## II.5. Observations par Microscopie électronique à balayage (MEB)

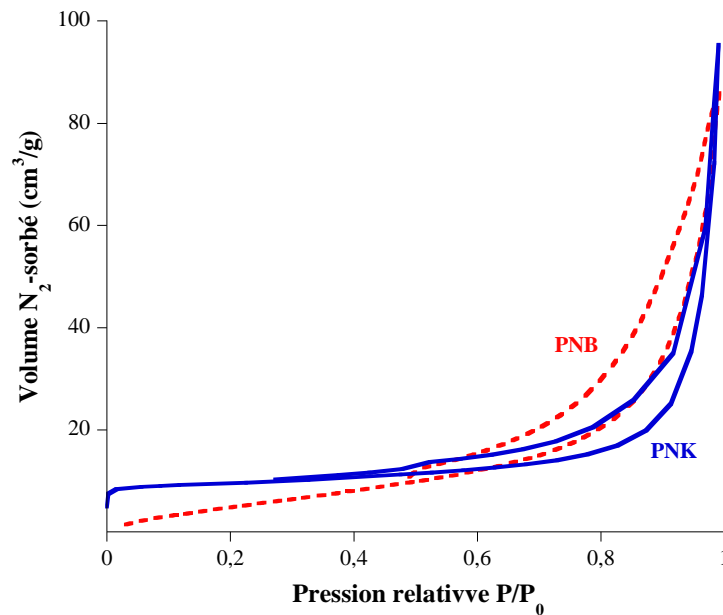
La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images et des analyses élémentaires en haute résolution de la surface d'un échantillon. La figure 16 présente les images par MEB des deux échantillons de phosphate issus des régions de Benguéir et de Khouribga. Chaque type de constituant apparaît au MEB sous une forme particulière et la forme de ces particules est variable à cause du procédé de broyage. L'observation au MEB montre que les phosphates naturels étudiés sont constitués principalement de grains de formes irréguliers ou arrondis. La présence d'impuretés comme la calcite, le SiO<sub>2</sub>-quartz et la fluorine CaF<sub>2</sub> donne une diversité de particules. Les grains de silice sont constitués de quartz de forme sphérique et d'aspect vitreux brillant. Cette variété de particules, en plus des particules de l'apatite, est liée encore à la présence de débris osseux, de débris organiques. Ces observations confirment la structure identifiée auparavant par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption infrarouge. Compte tenu de l'agrandissement réalisé pour l'image MEB de chaque échantillon de phosphate et de la difficulté d'accès au microscope électronique à balayage MEB, les formes des grains des deux phosphates PNB et PNK apparaissent différentes.



**Figure 16 :** Images MEB des deux phosphates naturels (a) Benguérir et (b) à deux résolutions différentes.

## II.5. Mesure de la surface spécifique du phosphate naturel par la méthode BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  sur les surfaces du PNB et PNK étuvés à  $100^\circ C$  sont mesurées à la température de l'azote liquide ( $77\text{ K}$ ) (Figure 17). Les isothermes obtenues sont définies par une augmentation successive du volume de  $N_2$ -sorption en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de  $P/P_0$  inférieures à  $0,50$ . Elles présentent une boucle d'hystérésis de type IV selon la classification de l'IUPAC [151] qui indique que les poudres sont mésoporeuses. Les surfaces spécifiques calculées des poudres PNB et PNK étuvés à  $100^\circ C$  sont respectivement de l'ordre de  $20\text{ m}^2/\text{g}$  et  $25\text{ m}^2/\text{g}$ , valeurs très faibles comparées à celles des apatites synthétiques [3, 22].

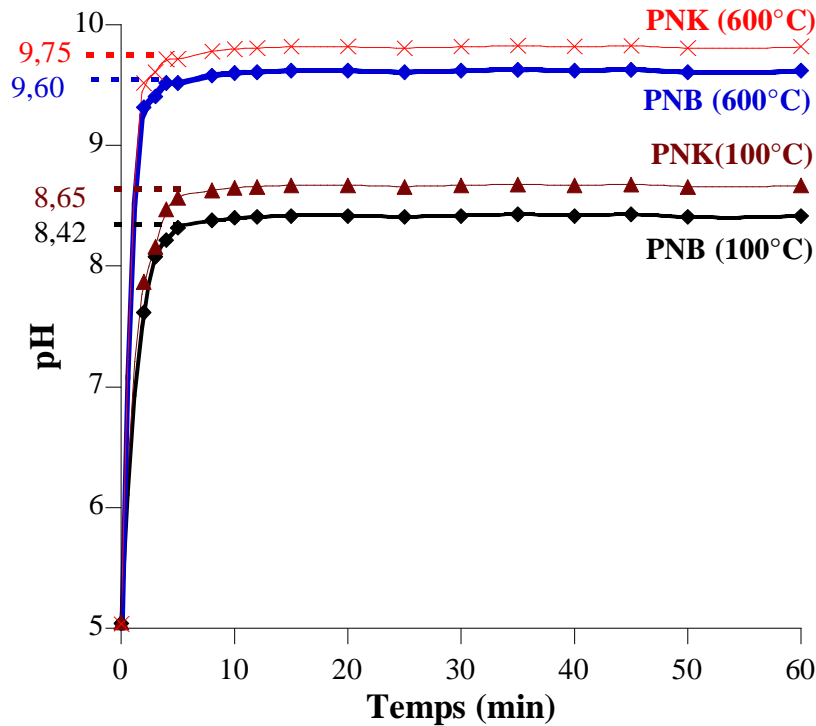


**Figure 17** : Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> sur les phosphates naturels PNB et PNK étuvés à 100°C

### III. Charge et réactivité de la surface des solides

#### III.1. Suivi de pH en solution aqueuse

Le contrôle du comportement acido-basique des surfaces des particules de PNB et PNK permet de caractériser les charges mises en jeu et par conséquent leur réactivité vis-à-vis des espèces voisines [152]. Les cinétiques de variation du pH des solutions aqueuses en présence des suspensions de PNB et PNK étuvés à 100°C et calcinés à 600°C sont représentées sur la figure 18. Nous observons une augmentation progressive du pH des solutions en fonction du temps jusqu'à l'équilibre, puis demeure stable à une valeur qui dépend de la minéralogie et du traitement thermique effectué du phosphate. Cette augmentation du pH est due à la libération des espèces basiques dans la solution. Nous constatons également que le pH d'équilibre des suspensions de PNK dans l'eau est supérieur à celui de PNB quelque soit le traitement thermique effectué. Pour chaque phosphate étudié, le pH augmente également avec le traitement thermique. Ceci peut éventuellement être lié au phénomène de mouillage de la surface du phosphate, qui est capable de fixer des protons via un mécanisme d'échange de protons. Lors du traitement thermique à 600°C, la décomposition des carbonates favorise principalement cet échange de protons et peut par la suite activer le processus de rétention d'espèces antagonistes.



**Figure 18 :** Variation du pH en fonction du temps de contact des suspensions des phosphates PNB et PNK étuvés et calcinés à 600°C avec l'eau. Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux.

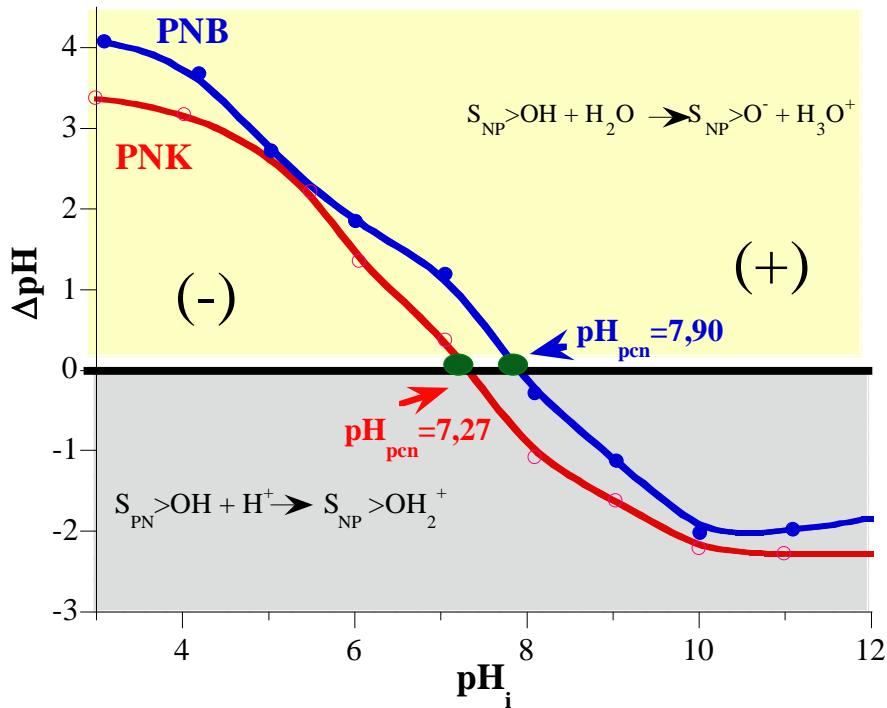
### III.2. Détermination du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pcn}}$ )

Le comportement acido-basicité d'une surface solide est encore caractérisé par son point de charge nulle, qui est un paramètre essentiel pour prévoir ses interactions avec des entités chargés voisines. En milieu aqueux, les particules PNB et PNK développent des charges de surfaces antagonistes qui peuvent être hydratées selon la nature des constituants de la surface, ce qui affecte le pH du milieu. Le point de charge nulle de la surface d'un solide est testé expérimentalement par titrage potentiométrique selon des réactions acide/base [153]. Il est basé sur la quantification des protons ( $\text{H}^+$ ) ou de groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) à la surface du solide ( $\text{S}_{\text{PN}}$ ). Le  $\text{pH}_{\text{pcn}}$  correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule (c.à.d. les quantités  $\text{S}_{\text{PN}}\text{OH}_2^+$  et  $\text{S}_{\text{PN}}\text{O}^-$  sont égales).

Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites selon les formes suivantes :



Expérimentalement, nous avons utilisé 25 mL d'une solution de KCl (0,1 M) dans des béchers couverts en ajustant le pH de chacune entre 3 et 12 par l'addition d'une solution diluée de 1 M NaOH (1N) ou 1M HCl [154]. Pour chaque pH initial de la solution allant de 3 à 12, on ajoute 50 mg de chaque poudre de PNB et PNK à évaluer leur  $pH_{pcn}$ . Les suspensions sont maintenues sous agitation à température ambiante (24°C) pendant 24 heures, et le pH final de chaque solution à pH initial donné est alors mesuré. La figure 19 donne la variation  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pH_f - pH_i$ ) en fonction de  $pH_i$  qui conduit à un point isoélectrique ( $pH_{pcn}$ ) qui est l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

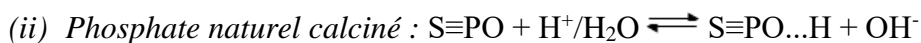
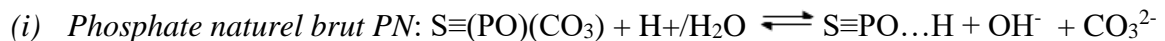


**Figure 19** : Points isoélectriques des phosphates naturels PNB et PNK étuvés à 100°C.

Les valeurs des points isoélectriques des phosphates PNB et PNK sont respectivement à 7,90 et 7,27. On note que le  $pH_{pcn}$  du PNB est légèrement supérieure à celui de PNK. Ceci est lié au taux des carbonates dans chaque phosphate naturel. Ajoutant à cela, ces valeurs sont proches de celles de la fluorapatite ( $pH_{pcn}=7,00$ ) et de l'hydroxyapatite ( $pH_{pcn}=7,50$ ) rapportées

dans la littérature [155]. D'après Parks [156], lorsque le pH de la solution correspond au  $pH_{pcn}$ , aucune adsorption spécifique (ou complexation de surface) d'entités chimiques ne se produit car la charge nette de protons s'annule puisque qu'il s'agit d'une égalité des quantités des espèces  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  adsorbées à la surface du solide. Selon les  $pH_{pcn}$  des phosphates étudiés, les réactions de sorption des ions métalliques doivent se dérouler à pH acide pour qu'il y ait un bon rendement d'élimination de ces ions.

L'origine de la charge de surface de ces minéraux est liée à leur composition chimique. Les fonctions cationiques et anioniques situées à la surface minérale ont une coordination numérique et peuvent parfois être considérées comme des acides de Lewis dans lesquels les sites correspondants réagissent comme des accepteurs d'électrons. De plus, la présence des carbonates chargés négativement est aussi considérée des charges capables de modifier la la surface d'une fluorapatite considérée comme une phase minérale majoritaire dans le phosphate naturel. Le schéma simplifié de réactions proposé ci-dessous illustre l'hydrolyse de l'eau acidifiée et produisant des phénomènes d'adsorption de protons et de libération d'espèces basiques selon l'état préliminaire du solide (calciné ou non) :

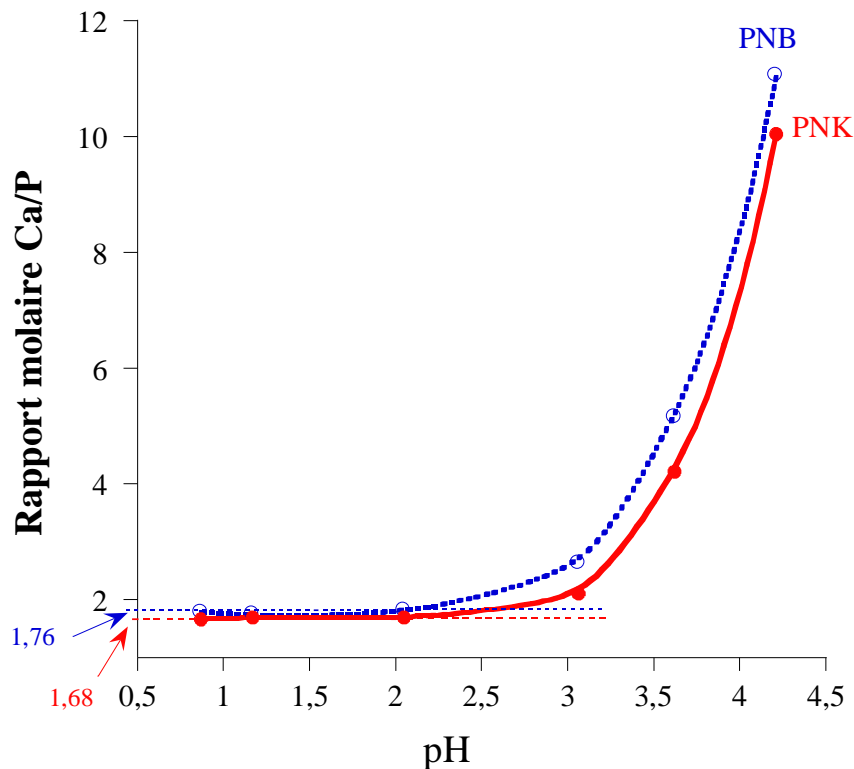


Où  $S\equiv PO$  représente une surface phosphatée sans carbonate ;  $S\equiv(PO)(CO_3)$  représente une surface brute phosphatée avec carbonate ;  $H^+/H_2O$  : eau acidifiée.

Ceci est en bon accord avec les résultats présentés sur la figure 18 où le pH à l'équilibre  $PNK/H_2O$  est supérieur à celui obtenu avec  $PNB/H_2O$  en raison de la présence d'assez de carbonates dans le phosphate PNK.

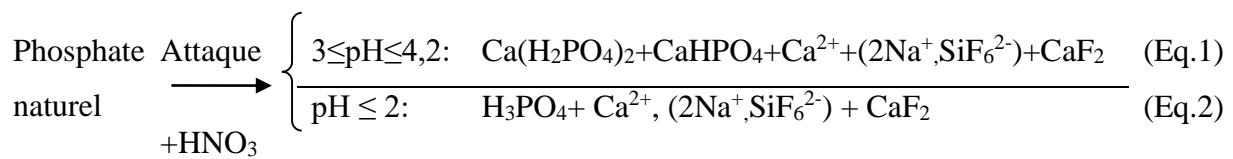
### III.3. Dissolution du minerai en milieu acide

Dans le cadre de la valorisation de ces phosphates naturels, nous avons réalisé une étude de leur dissolution en milieu acide. Le suivi de cette dissolution a été effectué par dosage des ions  $Ca^{2+}$  et du phosphore libéré dans les solutions à pH variable. Les résultats de la figure 20 montrent que cette dissolution dépend essentiellement du pH du milieu quelque soit la minéralogie du minerai de phosphate.



**Figure 20** : Dissolution des phosphates naturels PNB et PNK en fonction du pH en milieu  $\text{HNO}_3$ .

Nous constatons que la variation du pH affecte le processus de la dissolution de la roche phosphatée. Dans les solutions aqueuses acides diluées ( $3 < \text{pH} < 4,2$ ), la dissolution devient de plus en plus faible, alors qu'une forte dissolution du minerai est observée dans les solutions très acides ( $\text{pH} < 2$ ). La dissolution du phosphate par des solutions à faible concentration semble plutôt dépendre de la composition chimique du phosphate naturel, en particulier les carbonates et la silice facilitant la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et la formation des hexafluorures de silicium  $\text{SiF}_6^{2-}$ . A  $\text{pH} > 3$ , le rapport Ca/P est très important car il existe un excès de calcium par rapport au phosphore dans lequel deux types de phosphates de calcium,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  et  $\text{CaHPO}_4$ , peuvent se former dans ces conditions sans négliger la contribution des impuretés (calcite, fluorine, silice) associées à l'apatite phosphocalcique. En dessous de  $\text{pH}=2$ , une dissolution complète se produit et le rapport Ca/P tend vers 1,76 pour PNB et 1,68 pour PNK. Un schéma simplifié de déminéralisation est comme suit :



De nombreux mécanismes simples ont été proposés pour décrire la dissolution de la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Par contre, les phosphates naturels sont plus complexes en raison de la présence d'impuretés que ce soient dopées ou associées. En milieu acide, les protons chimisorbés à la surface des phosphates naturels sont l'étape fondamentale de la dissolution de la roche phosphatée [157], suivie de la libération des ions calcium et phosphate dans la solution. Cependant, la non-stœchiométrie et la présence d'impuretés peuvent modifier ce processus de dissolution. L'association des impuretés comme  $\text{SiO}_2$ -quartz,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaF}_2$  avec les matrices de PNB et de PNK peuvent accélérer le processus de la dissolution par la formation de complexes  $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$  en déplaçant l'équilibre vers la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et l'acide phosphorique. Rappelons que S. El Asri et col. [147] ont préparé une hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  à partir du filtrat ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) neutralisée par de l'ammoniaque concentré ( $25^\circ\text{C}$ ) à  $\text{pH}=10$ . Après récupération de l'hydroxyapatite étant une poudre blanche, aucune silice ou fluorure n'est associé à l'hydroxyapatite synthétique convertie [158]. De même, H. Bouyarmane et col. [159] ont utilisé l'acide chlorhydrique HCl comme agent de dissociation résultant en un produit fini similaire, avec l'ajout d'une étape de dispersion ultrasonique facilitant le détachement des ions chlorures de la matrice HAP formée. Par conséquent, la dissolution du phosphate naturel par l'acide nitrique est très efficace comparée à celle par HCl.

#### IV. Application environnementale

Plusieurs procédés de traitement ont été testés pour éliminer les métaux lourds contenus dans les effluents industriels. Parmi eux, l'adsorption est considérée une méthode simple et moins coûteuse. Plusieurs travaux de recherche montrent le rôle joué par les apatites naturelles et synthétiques étant des adsorbants abondants et à prix bas. Le taux d'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses dépend largement des caractéristiques de l'adsorbant et des paramètres expérimentaux prescrits (pH, dose d'adsorbant, température, ...). Dans cette partie de notre étude, nous avons cherché à comprendre l'effet de la minéralogie du phosphate naturel

sur ses propriétés d'adsorption des métaux. Pour ce faire, nous avons sélectionné deux ions métalliques bivalents ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) qui sont les plus toxiques même à faible concentration et des ions Cr(III) qui se transforment en Cr(VI) en milieu acide ou oxydant.

#### IV. 1. Mode opératoire

Les solutions aqueuses des ions métalliques  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  à différentes concentrations ont été préparées à partir de leurs sels correspondants ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ ) et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ). La cinétique d'adsorption a été suivie en mettant en contact 0,2 g du phosphate naturel (PNK et PNB) et 100 mL de la solution métallique de 100 mg/L à la température ambiante (22°C) et sous agitation magnétique. Toutes les expériences d'adsorption ont été ajustées à un pH voisin de 5 par l'addition des solutions aqueuses de 1M NaOH ou 1M HCl. Pour chaque prélèvement instantané, la suspension est filtrée et le filtrat est dosé par la spectroscopie d'absorption atomique.

La quantité instantanée du métal adsorbé  $q_t$  (en mg/g) est déterminée selon l'équation suivante :

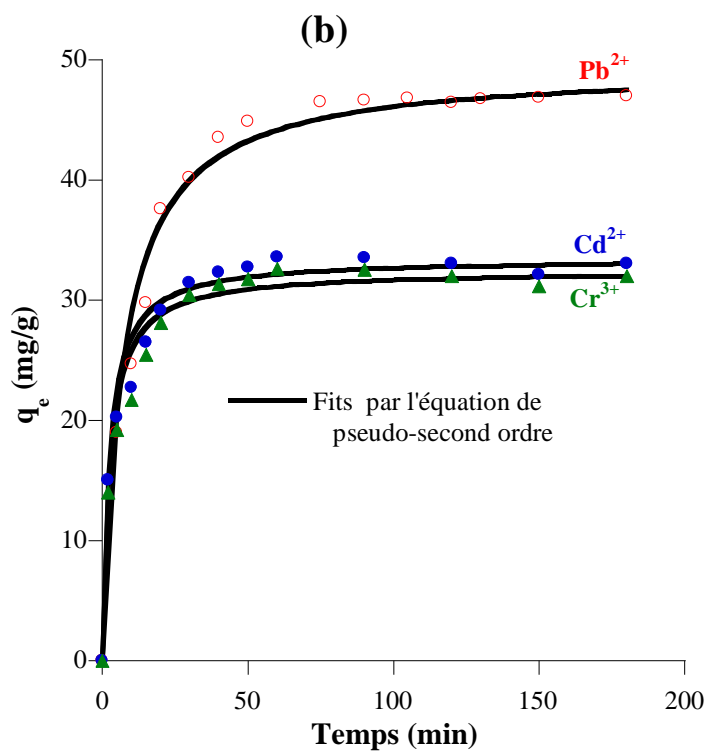
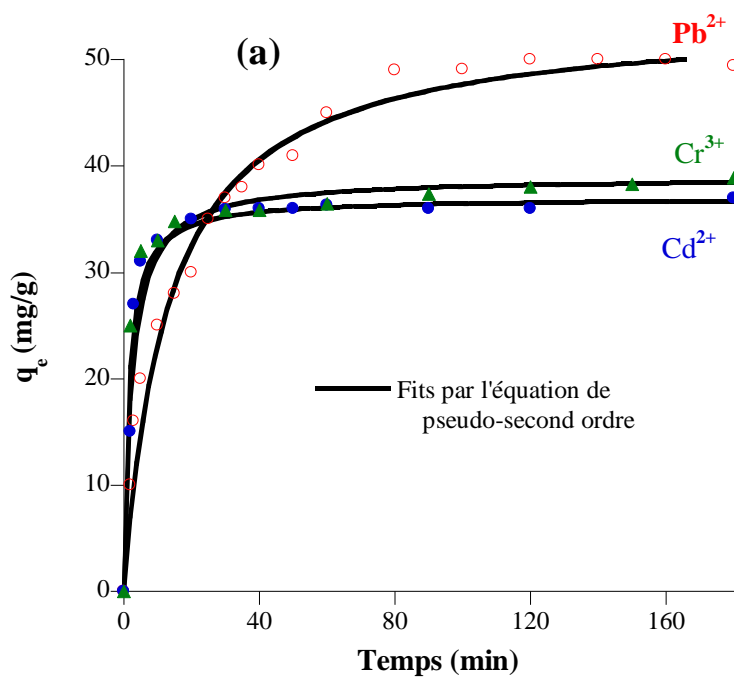
$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

où  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement les concentrations initiale et à l'instant « t » en ion métallique (en mg/L) dans la solution.  $m$  est la masse d'adsorbant (en g) dans la solution et  $V$  est le volume de la solution (en L). Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata et l'erreur expérimentale était toujours inférieure à 5 %.

#### IV.2. Etude cinétique

Le but de cette étude est la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La figure 21 montre les cinétiques d'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sur les deux phosphates étudiés pour une concentration initiale du métal de 100 mg/L. Nous remarquons aussi que les temps d'équilibre du processus d'adsorption diffèrent selon la nature du métal et de la matrice adsorbante de phosphate (Tableau 11). Cette différence de cinétique est liée d'une part au nombre et au type de sites actifs présents dans chaque type de phosphate et d'autre part aux types d'interactions électrostatiques métal-phosphate. Par rapport

à la similitude de la rétention des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ , les ions  $\text{Pb}^{2+}$  s'adsorbent mieux sur les deux phosphates PNB et PNK avec un pourcentage d'élimination des solutions proche de 100%.

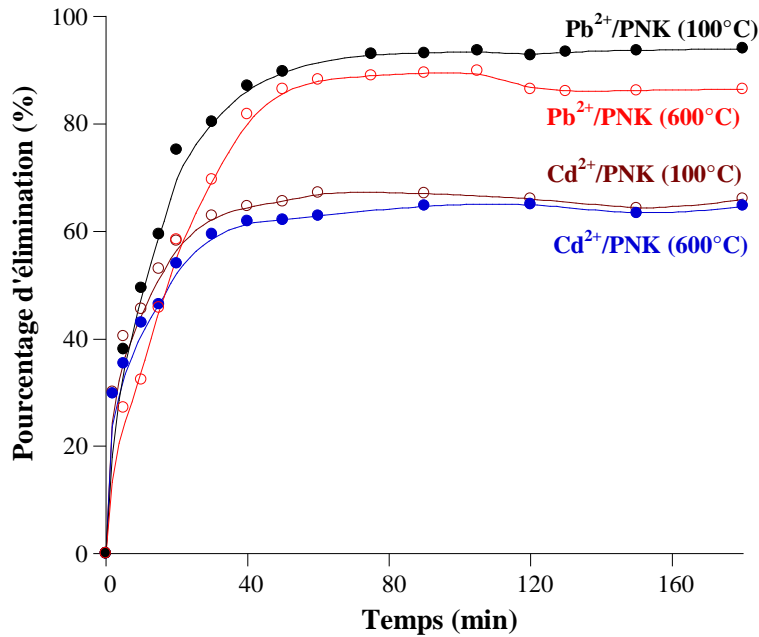


**Figure 21** : Effet du temps d'incubation sur l'adsorption des métaux sur les phosphates naturels (a) Benguérir PNB et (b) Khouribga PNK. ( $C_0=100$  ppm), pH=5, dose = 2g L<sup>-1</sup>, T = 22°C).

**Tableau 11** : Capacités d'adsorption et temps d'équilibre pour la rétention de différents métaux par les phosphates naturels.

	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>
<b>PNB</b>			
q <sub>e,max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	49,95	36,06	38,10
Rétention (%)	99,0	72,1	76,20
Temps à l'équilibre (min)	60,0	25,0	90,0
<b>PNK</b>			
q <sub>e,max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	46,65	33,46	32,21
Elimination (%)	93,30	66,92	64,42
Temps à l'équilibre (min)	45,0	60,0	60,0

Pour éclairer l'effet des carbonates non liés à la matrice minérale majoritaire du phosphate naturel qui est la fluorapatite carbonatée et la présence de matière organique minoritaire, nous avons testé l'efficacité d'adsorption du PNK calciné à 600°C vis-à-vis des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>. La figure 22 illustre le comportement d'adsorption de PNK avant et après son traitement thermique à 600°C.



**Figure 22 :** Comparaison des pouvoirs d'adsorption du phosphate PNK étuvé à 100°C et calciné à 600°C vis-à-vis des ions  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  montrant l'effet des espèces décomposées après calcination ( $C_0=100$  ppm),  $pH=5$ , dose = 2g/L,  $T = 22^\circ C$ ).

Nous notons qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux états de traitement thermique si ce n'est qu'une très légère diminution de la capacité d'adsorption a été observée pour le phosphate calciné à 600°C. Ainsi, ce traitement thermique du PNK à température modérée n'affecte pas son pouvoir d'adsorption et les espèces décomposées n'ont pas d'effet.

Pour déterminer les constantes cinétiques de la réaction d'adsorption, nous avons appliqué deux modèles les plus utilisés qui sont de Lagergren de pseudo-premier ordre (Eq. 2) et du pseudo-second ordre (Eq. 3) [160] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e,1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $q_{e,1}$  est la quantité maximale de métal adsorbé par gramme d'adsorbant (en mg/g) à l'équilibre, et  $k_1$  la constante de vitesse de premier ordre.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,2}^2} + \frac{1}{q_{e,2}} t \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $q_{e,2}$  la quantité maximale de métal adsorbé par gramme d'adsorbant (en mg/g) à l'équilibre, et  $k_2$  la constante de vitesse de deuxième ordre.

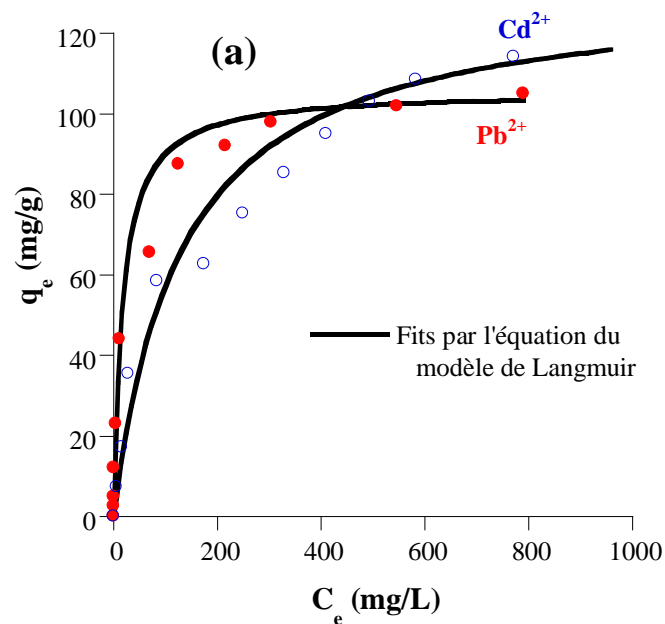
Pour chaque système métal-phosphate, nous avons calculé les constantes de vitesse pour le pseudo-premier et pseudo-second ordre à partir des droites correspondantes ( $\log(q_e - q_t) = f(t)$  et  $t/q_t = f(t)$ ). A partir des résultats de modélisation selon les deux équations précitées, l'équation de Lagergren de pseudo-second ordre est conçue la plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique des réactions d'adsorption des ions métalliques sur les deux phosphates PNB et PNK étuvés avec un bon coefficient de corrélation  $R^2$  (proche de 1) et une bonne simulation avec les points expérimentaux (Figure 21) qui dépassent de loin les valeurs obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Ces constatations nous amènent à penser que la cinétique d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre dont les valeurs des paramètres qui découlent de ce modèle cinétique sont rassemblées dans le tableau 12. Cet ordre cinétique est en bonne relation avec la disparition des ions métalliques à faible concentration.

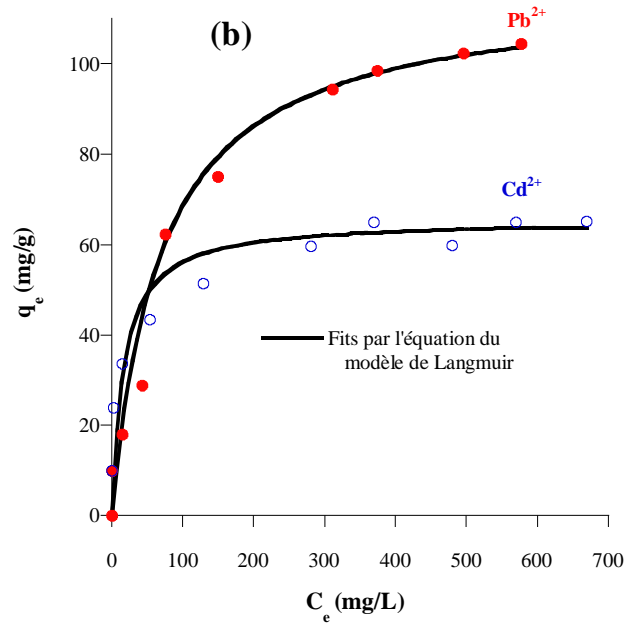
**Tableau 12 :** Constantes cinétiques ( $k_2$ ) et capacités d'adsorption ( $q_{e,2}$ ) telles qu'obtenues à partir du modèle de pseudo second ordre approprié pour la sorption des ions métalliques par les phosphates PNB et PNK étuvés à 100°C.  $R^2$  indique les coefficients de linéarisation.

	<b>PNB</b>	<b>PNK</b>	
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	$q_{exp}(mg/g)$	49,60	46,50
	$k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	0,020	0,021
	$q_{e,2} (mg/g)$	51,87	49,38
	$R^2$	0,9839	0,9994
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	$q_{exp}(mg/g)$	36,50	33,16
	$k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	0,027	0,029
	$q_{e,2} (mg/g)$	37,02	33,46
	$R^2$	0,9998	0,9995
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	$q_{exp}(mg/g)$	38,29	32,16
	$k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	0,025	0,030
	$q_{e,2} (mg/g)$	38,94	32,57
	$R^2$	0,9973	0,9996

### IV.3. Effet de la concentration initiale du métal en solution

En faisant varier la concentration initiale des ions métalliques mis en contact avec une dose de chaque type de phosphate (2 g/L) pendant 3 heures, la figure 23 illustre les résultats obtenus relatifs à l'élimination des ions  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  des solutions aqueuses par les deux types de phosphate PNB et PNK. Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues sont presque une allure similaire déterminant la quantité maximale expérimentale  $q_{e,exp}$  des deux métaux vis-à-vis des sites des surfaces des adsorbants PNB et PNK. L'allure de ces isothermes est de type L selon la classification de Gilles, indiquant une adsorption monomoléculaire. Notons que la capacité d'adsorption varie selon le type du phosphate et la nature du métal (Tableau 13). Dans les deux cas de phosphates PNB et PNK, leur pouvoir de rétention est meilleur vis-à-vis des ions  $Pb^{2+}$  alors que les ions  $Cd^{2+}$  sont mal adsorbés sur PNK. Comme les valeurs de surface spécifique étant comparables, la différence de capacité d'adsorption peut être cohérente avec la minéralogie de chaque roche phosphatée, notamment les interactions entre les ions métalliques  $M^{2+}$  et le phosphate à teneur en carbonate variable.





**Figure 23** : Effet de la concentration initiale des métaux en solution aqueuse sur leur élimination par les phosphates naturels (a) PNB et (b) PNK

Pour modéliser l'effet de la concentration initial sur le processus d'adsorption, deux principaux modèles de Langmuir (Eq.4) et de Freundlich (Eq.5) ont été conçus dans cette étude. Dans le premier, on suppose qu'il existe un maximum d'adsorption qui correspond à la saturation des sites de surface par une monocouche d'espèces adsorbées où tous les sites de sorption ont supposé la même énergie d'interaction avec l'espèce adsorbée tandis que le second modèle assume que l'adsorption a lieu sur une surface hétérogène par un processus multicouche.

*Equation du modèle de Langmuir :*

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\beta \cdot q_L} + \frac{C_e}{q_L} \quad (\text{Eq.4})$$

où  $q_e$  la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (mg/g),  $q_L$  est la capacité maximale d'adsorption (mg/g),  $K_L$  est la constant d'équilibre de la réaction d'adsorption (L/mg), et  $C_e$  est la concentration d'espèces restant en solution à l'équilibre (mg/L).

*Equation du modèle de Freundlich :*

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq.5})$$

Où  $K_F$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption. C'est un paramètre empirique qui varie avec l'hétérogénéité du matériau. Quand « n » varie entre 0,1 et 1 ; les conditions d'adsorption sont favorables.

En se basant sur les valeurs des paramètres caractéristiques aux deux modèles et grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque modèle et pour chaque phosphate et métal testés des droites avec lesquelles diverses constantes ont été déduites et sont regroupées dans le tableau 13. Sur la base des coefficients de linéarité des droites ( $R^2$ ) et les valeurs théoriques de la quantité adsorbée comparées à celles expérimentales, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus susceptible de caractériser l'adsorption du métal sélectionné malgré parfois il y a des particularités. Les valeurs de la capacité théorique monomoléculaire  $q_L$  coïncident avec celles expérimentales maximales de la quantité adsorbée de ces ions données dans le tableau 13. Ce modèle n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogènes et sans interactions latérales entre les particules adsorbées avec une réversibilité de la réaction adsorption-désorption.

**Tableau 13** : Paramètres de l'équation de Langmuir relatifs à l'adsorption des ions métalliques sur les phosphates PNB et PNK.

		PNB	PNK
$q_{\text{exp}}$ (mg/g)		103,56	102,70
$\text{Pb}^{2+}$	$q_L$ (mg/g)	102,00	116,14
	$\beta$	0,060	0,014
	$R^2$	0,9960	0,9889
$q_{\text{exp}}$ (mg/g)		115,60	63,78
$\text{Cd}^{2+}$	$q_L$ (mg/g)	125,90	66,66
	$\beta$	0,009	0,059
	$R^2$	0,9920	0,9979

## **Conclusion**

L'étude minéralogique et structurale de deux phosphates naturels issus de deux régions de Benguérir (PNB) et Khouribga (PNK) a été réalisée afin de définir les caractéristiques de ces minerais. Les résultats obtenus grâce à la combinaison de toutes ces techniques d'analyse permettent d'interpréter et de commenter les principaux résultats de dissolution et d'adsorption. La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle suit dans tous les cas étudiés le modèle du pseudo-second ordre, au temps que l'isotherme suit le modèle de Langmuir.

### **Chapitre III : Comportements électriques des nouveaux minéraux phosphatés traités thermiquement et chimiquement**

## **I. Introduction**

De nombreuses études sur les propriétés électriques des apatites synthétiques ont été réalisées car leur structure a une grande tolérance de nombreuses substitutions ioniques avec une grande stabilité thermique du réseau cristallin [126]. Pour la fluorapatite pure  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , l'agitation thermique n'est pas suffisante pour permettre aux porteurs de charges mobiles de migrer à travers les barrières de réseau de potentiel [134, 161], mais l'insertion d'éléments monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) dans sa matrice améliore nettement la conduction ionique [129, 131,]. Plusieurs substitutions ont été suggérées pour favoriser la mobilité des ions sodium dans la structure de la fluorapatite comme il était décrit dans plusieurs travaux de recherche [129, 144]. Le développement de ces recherches nécessite une réflexion sur la synthèse de nouveaux matériaux comme des électrolytes à bas coût chimiquement et thermiquement stables. Cette étude consiste à explorer deux minéraux phosphatés modifiés thermiquement. Notre procédé est basé sur l'utilisation du phosphate naturel marocain, qui est très abondant et présente une variabilité de texture pour préparer des céramiques conductrices d'apatite. Pour rendre ce phosphate naturel plus conducteur, l'ajout des ions  $\text{Na}^+$  dans sa structure est avantageux. L'efficacité énergétique et le contrôle des mécanismes de conduction sont nécessaires non seulement pour la recherche de nouveaux conducteurs ioniques, mais aussi dans la valorisation de minéraux phosphatés. Ce chapitre est consacré à la description des méthodes de traitement et de synthèse des phosphates dopés au sodium ainsi que leur caractérisation par des techniques variées et cohérentes pour mieux comprendre les propriétés structurales et morphologiques des matériaux préparés. L'évaluation des propriétés électriques des phosphates modifiés thermiquement et chimiquement a également été réalisée dans ce chapitre.

## **II. Préparation des électrolytes solides à base de phosphate naturel**

Les apatites stœchiométriques de phosphate de calcium sont nombreuses et largement étudiées. Elles sont testées dans diverses applications médicales, environnementales, etc... La préparation de ces matériaux est basée sur l'utilisation de réactifs commerciaux de calcium et de phosphore. Néanmoins, les poudres apatitiques monophasiques peuvent être obtenues à partir des minéraux de roche phosphatée par traitement thermique ou chimique.

## **II.1. Cas des phosphates naturels thermiquement modifiés**

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, les échantillons de phosphates naturels sont extraits de deux régions de Benguérir (PNB) et de Khouribga (PNK). A travers les analyses réalisées sur les deux échantillons bruts et étuvés à 100°C pendant une nuit, ils ont une structure isomorphe à celle de la fluorapatite associée à des impuretés telles que la silice, la calcite et la fluorine. Afin d'obtenir une seule phase cristalline, nous avons procédé par leur traitement thermique à différentes températures de calcination pour avoir des informations structurales et texturales des matériaux traités thermiquement. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées afin de montrer l'effet de la calcination des phosphates étudiées et de mettre en place une comparaison de leurs propriétés physico-chimiques.

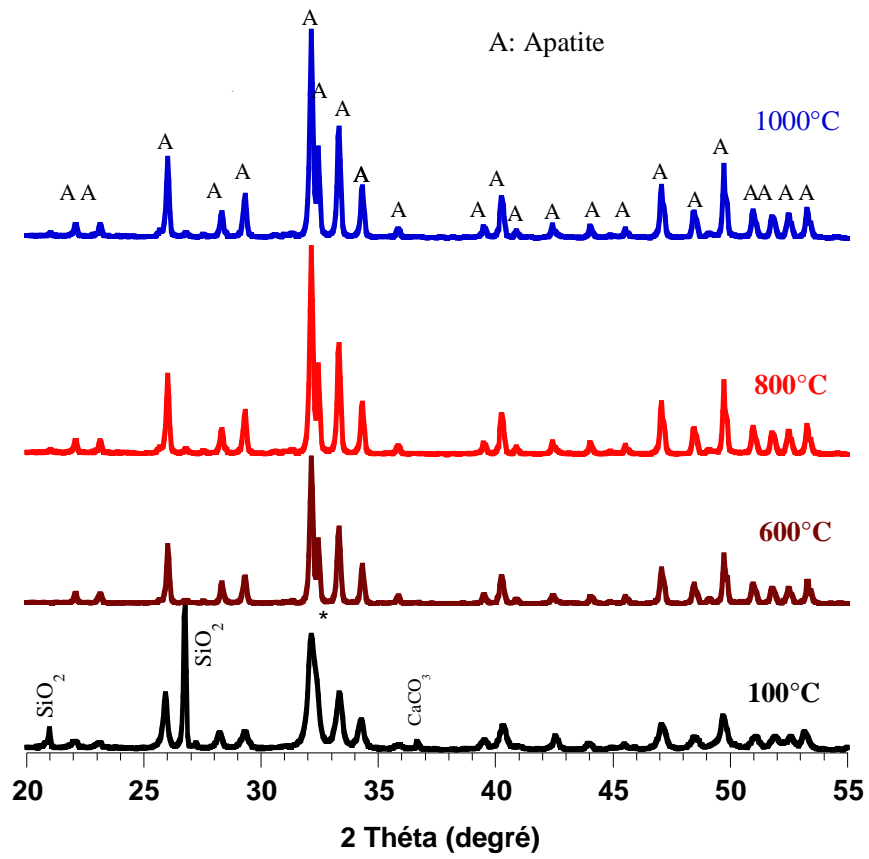
## **II.2. Procédé de préparation des phosphates naturels modifiés au sodium**

Pour rendre ce phosphate naturel plus conducteur, l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans sa structure est discutable. Les électrolytes étudiés ont été préparés selon une réaction à l'état solide entre le phosphate naturel, en tant que précurseur du calcium et du phosphore, et le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Selon des études primitives des propriétés physico-chimiques, un échantillon de phosphate naturel (noté dans ce chapitre PN) extrait de la région de Khouribga a été sélectionné [147]. Pour modifier le phosphate naturel par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  afin d'obtenir différents rapports pondéraux  $w = 100 \cdot \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{PN}}}$  (appelés  $w\text{NaPN}$ ), le phosphate naturel PN est bien mélangé avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans un mortier-agate pendant une demi-heure pour obtenir un mélange homogène et porté progressivement à une température de 900°C pendant 6 heures par des étapes intermédiaires de traitement thermique.

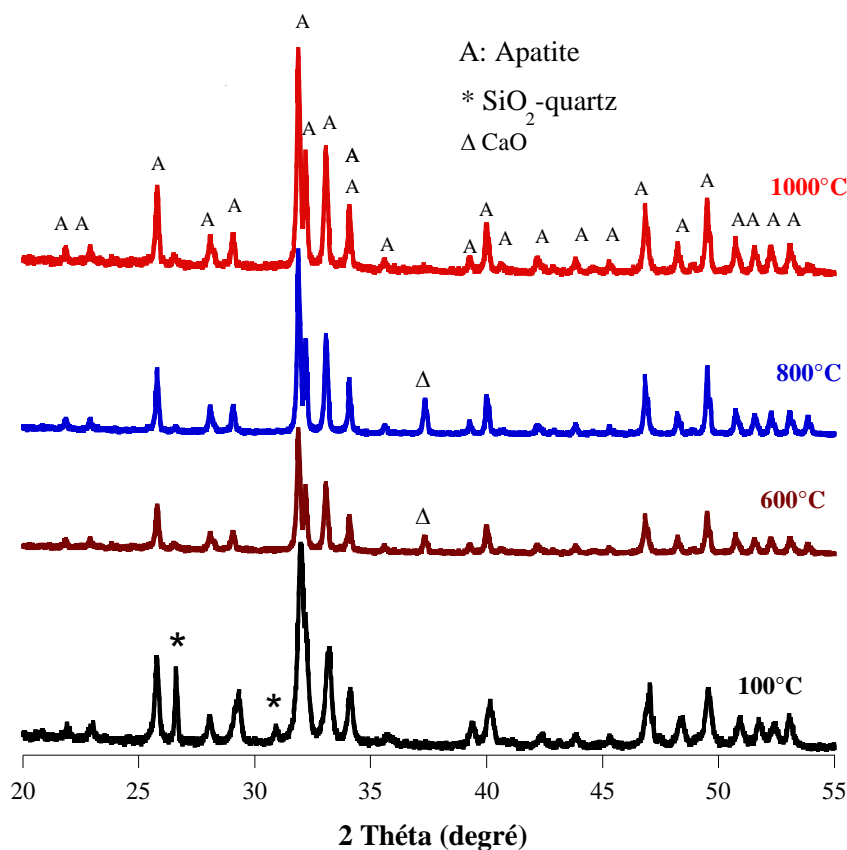
## **III. Etude comparative des propriétés physico-chimiques des phosphates naturels Khouribga et Benguérir thermiquement traités**

### **III.1. Examen par diffraction aux rayons des phosphates calcinés**

Les figures 24 et 25 montrent respectivement les diffractogrammes des rayons X des phosphates naturels PNB et PNK séchés à 100°C et calcinés à 600°C, 800°C et 1000°C.



**Figure 24** : Diagrammes des rayons X de PNB à différentes températures de calcination.



**Figure 25 :** Diagrammes des rayons X de PNK à différentes températures de calcination.

Comme il a été décrit dans le chapitre II, les deux phosphates PNB et PNK étuvés à 100°C présentent une phase principale bien cristallisée et associée à d'autres phases secondaires telles que la SiO<sub>2</sub>-quartz, la calcite CaCO<sub>3</sub> et à la fluorite CaF<sub>2</sub>. Leur traitement thermique à 600°C pendant 6 heures révèle une seule phase apatite exempte de toute autre phase étrangère sauf le PNK présente, en plus d'apatite, une raie caractéristique à la présence de CaO qui disparaît le long de calcination à 1000°C. La disparition des pics relatifs au quartz peut être expliquée par la transformation de ce dernier en silicate SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> incorporé dans le réseau apatitique pour donner une apatite phosphosilicatée comme il était démontré par les travaux de recherche antérieurs de notre laboratoire LCAM relatifs aux propriétés structurales de PNB. En effet, les carbonates présents dans le phosphate naturel sont brûlés après traitement thermique à 1000°C et remplacés par les silicates [23, 25]. Pour les deux types de phosphates, l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 1000°C pendant 6 h révèle une seule

phase d'apatite ; ce qui confirme que les deux phosphates sont stables à cette température. Pour confirmer l'absence de CaO après calcination des poudres à 1000°C, un test à la phénolphtaléine a été utilisé et aucune coloration rose n'a été observée.

Les paramètres cristallographiques des matériaux PNB et PNK traités ont été calculés et leurs valeurs sont reportées dans le tableau 14. Pour chaque phosphate, on observe que ces paramètres augmentent légèrement avec la température de calcination. Cela montre qu'il y a une distorsion du réseau cristallin de l'apatite grâce à l'insertion d'éléments chimiques dans celui-ci. Une telle comparaison des paramètres  $a$  et  $c$  avec ceux de la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (FAp) et de l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HAp) a été établie qui permet de prédire que les phosphates étudiés PNB et PNK calcinés à 1000°C sont analogues à  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Ceci est validé par l'analyse chimique des éléments constitutifs des phosphates thermiquement modifiés à 1000°C.

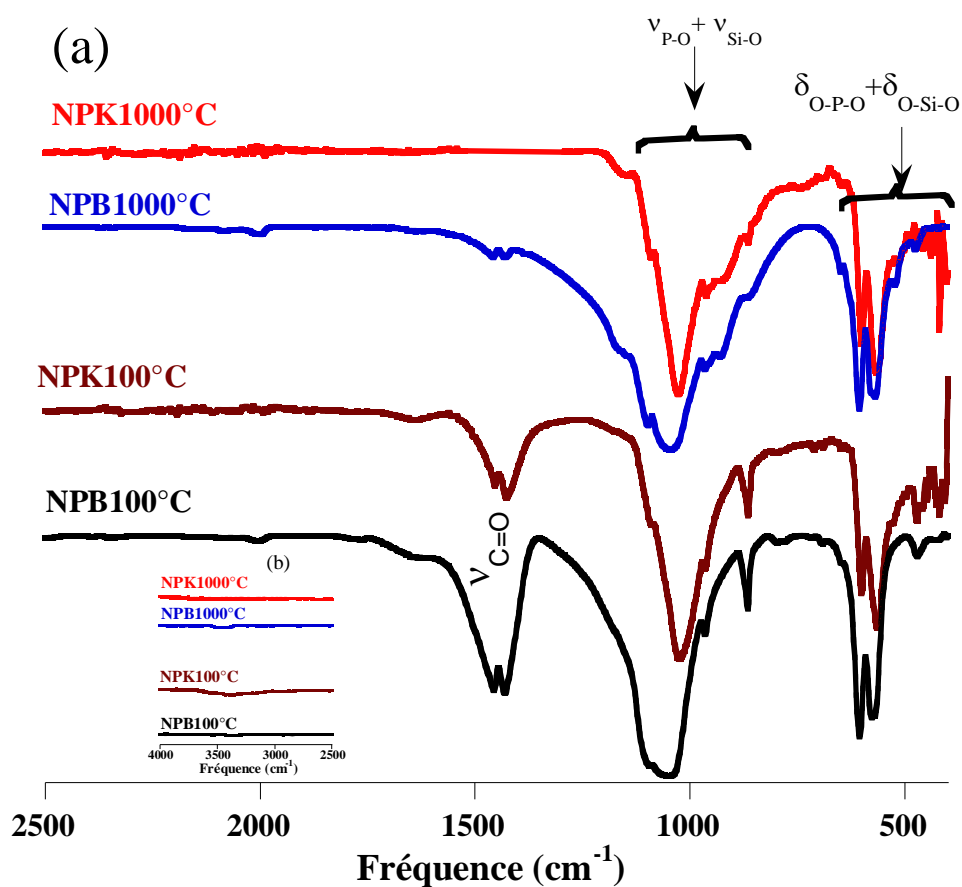
**Tableau 14.** Paramètres cristallins calculés  $a$  et  $c$  des phosphates PNB et PNK démontrant la distorsion de volume cristallin de la structure de l'apatite.

	PNB		PNK		FAp	HAp
	100°C	1000°C	100°C	1000°C		
$(a \pm 0,004)$ (Å)	9,360	9,393	9,363	9,387	9,372	9,421
$(c \pm 0,002)$ (Å)	6,889	6,882	6,882	6,883	6,888	6,882

### III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons calcinés

L'analyse par spectroscopie IR permet de mettre en évidence plusieurs bandes d'absorption en particulier celles attribuables aux ions  $\text{PO}_4^{3-}$  pour les deux phosphates naturels PNB et PNK étuvés et calcinés à 1000°C (Figure 26) qui se situent dans les domaines compris entre  $1100 \text{ cm}^{-1}$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$  et entre  $571 \text{ cm}^{-1}$  et  $601 \text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour d'autres apatites phosphocalciques synthétiques [162, 163]. Les spectres IR des phosphates PNB et PNK calcinés à 1000°C ne présentent aucune bande d'absorption caractéristique aux ions hydroxyles OH à  $3560 \text{ cm}^{-1}$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme que ces phosphates sont des fluorapatites qui vont être validées par la suite par l'analyse du fluor.

Cependant, il est difficile de détecter les bandes d'absorption infrarouge des groupements  $\text{SiO}_4$  car elles se sont chevauchées avec les bandes  $\text{PO}_4$  [164, 165].



**Figure 26** : Spectres IR des phosphates naturels PNK et PNB avant et après activation thermique dans les plages de fréquences (a) [500-2500  $\text{cm}^{-1}$ ] et (b) [2500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ] montrant l'absence des bandes OH.

Comme cela a été confirmé dans des études précédentes par la RMN à l'état solide pour le phosphate PNB brut [23], des signaux uniques de phosphore et de silicium sont observés respectivement à 2,9 ppm (versus  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et -107 ppm (versus Tetraméthylsilane TMS). Cela confirme la présence d'un seul site cristallographique du phosphore lié au cristal d'apatite et au composé  $\text{SiO}_2$  associé. Lorsque l'échantillon a été calciné à 1000°C, le signal de silicium a été déplacé à -78 ppm largement détecté dans l'apatite phosphosilicatée. Ceci explique la transformation du  $\text{SiO}_2$ -quartz associé au phosphate naturel en silicate  $\text{SiO}_4^{4-}$  incorporé dans la structure de la fluorapatite.

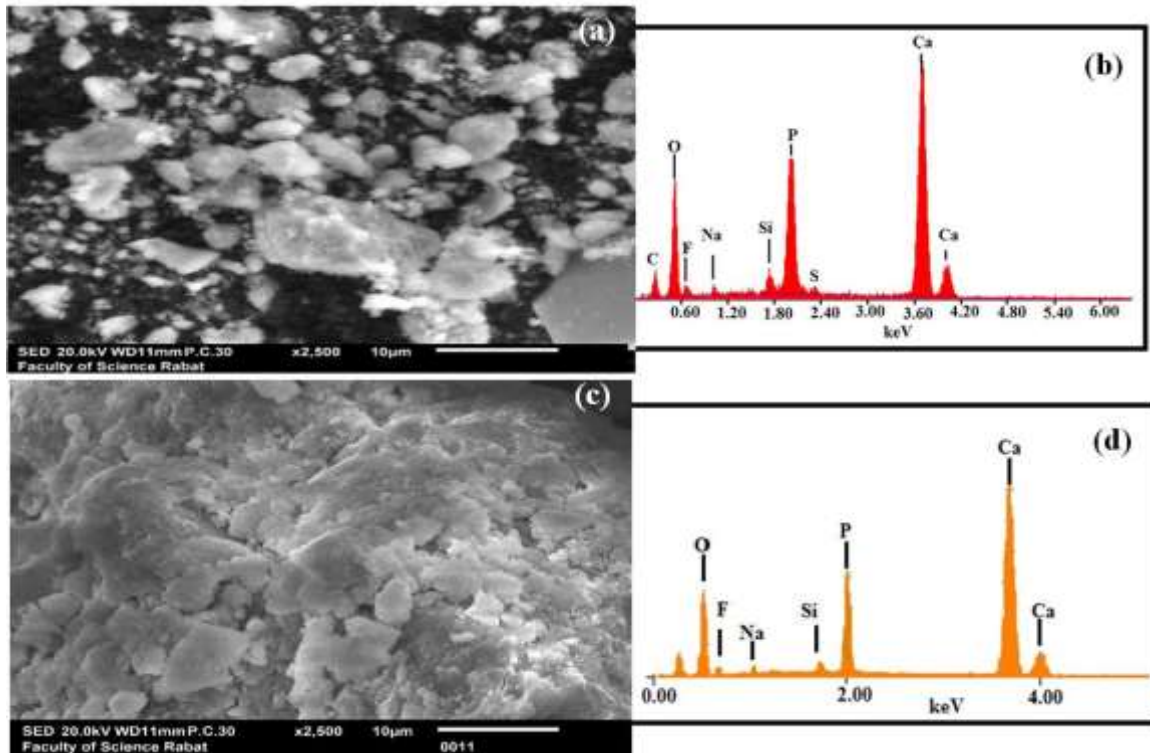
### III.3. Analyses chimiques des échantillons

Les éléments chimiques présents dans les matériaux préparés ont été analysés par la fluorescence aux rayons X et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 15. On constate que les rapports molaires Ca/P des deux phosphates PNB et PNK séchés à 100°C sont différents alors que ceux calcinés sont les mêmes, mais légèrement supérieurs à celui d'une apatite phosphocalcique stœchiométrique (Ca/P = 1,667). Cette différence est liée à la présence de certains éléments insérés dans la matrice de la fluorapatite. Comme le montre le tableau 15, la quantité de sodium et de fluor dépend de la source du phosphate. De plus, le traitement thermique à 1000°C réduit la quantité du fluor dans le matériau calciné comme il était rapporté par Laghzizil et col. [166] lors de leur étude de la défluoruration du phosphate naturel marocain. Étant donné qu'aucune phase, autre que la fluorapatite, n'a été mise en évidence par la DRX, l'insertion de SiO<sub>2</sub> en présence des ions Na<sup>+</sup> dans les phosphates naturels étudiés favorise la défluoruration comme il était confirmé aussi par l'analyse EDX (Figure 27).

**Tableau 15 :** Composition chimique des matériaux PNK et PNB étuvés et calcinés.

		Ca (%)	P(%)	Na(%)	S(%)	Si(%)	F(%)	Ca/P
<b>PNB</b>	100°C	37,84	15,03	0,79	0,78	1,78	3,07	1,95
	1000°C	35,40	15,81	0,90	0,70	1,85	2,80	1,73
<b>PNK</b>	100°C	36,87	15,51	1,58	1,26	1,85	2,81	1,84
	1000°C	35,75	15,8	1,64	1,21	1,94	2,41	1,73

Comme le montre la figure relative aux images MEB des poudres de PNK séchée et calcinée à 1000°C, une variété de particules dispersées de formes irrégulières a été observée y compris celles d'apatite, sachant qu'à son état brut il y a la présence de débris osseux, de débris organiques ainsi que de grains de quartz. En revanche, le traitement thermique de PNK à 1000°C a un impact direct sur la formation d'agglomérats avec la présence des mêmes éléments chimiques principaux (P, Ca, Na, Si, F) alors que le carbone détecté dans l'échantillon calciné n'est issu de la membrane en carbone pour métalliser la poudre.



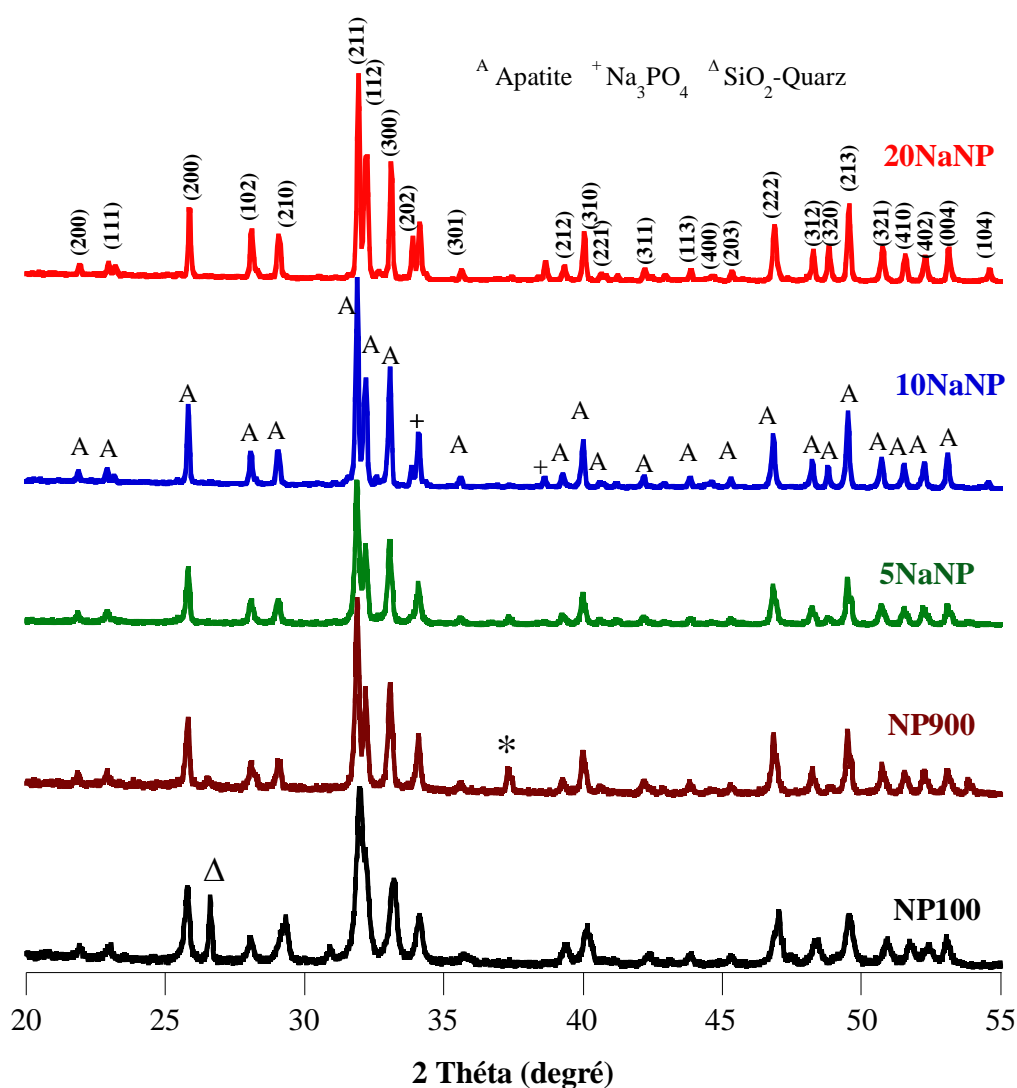
**Figure 27** : Images MEB de la poudre de phosphate PNK (a) brute et (c) calcinée à 1000°C et leurs analyses EDS (b) et (d), respectivement.

#### IV. Caractérisation des matériaux dérivés de phosphate naturel chimiquement modifiés

##### IV.1. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Avant la caractérisation des échantillons de wNaPN, il convient de rappeler les caractéristiques structurales du précurseur PN dont il présente une structure isomorphe à la fluorapatite traité à 900°C étant la température la plus appropriée pour la préparation d'électrolytes solides conducteurs wNaPN. Ce rappel est nécessaire pour contrôler la composition chimique de PN et la nature des impuretés présentes dans ce minerai, en vue de son utilisation comme précurseur naturel du calcium et du phosphore pour la production d'électrolyte PN dopé Na (wNaPN). La figure 28 montre également les digrammes de DRX de wNaPN chargé avec une teneur variable en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tous les pics correspondaient à ceux de la structure de la fluorapatite avec une phase secondaire mineure de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour une teneur élevée en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20NaPN). Cela implique que les ions Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ont été insérés dans la

matrice PN pour produire une nouvelle fluorapatite sulfatée. En effet, la carence en Ca et l'existence des carbonates dans le PN sont très favorables à la production des céramiques wNaPN, car les ions  $\text{Na}^+$  peuvent s'insérer dans les sites  $\text{Ca}^{2+}$  tandis que les groupements  $\text{SO}_4^{2-}$  remplacent les carbonates décomposés thermiquement. A noter que l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans la phase apatitique n'entraîne pas de modification significative des paramètres cristallins du réseau de la fluorapatite du fait que les rayons des éléments chimiques insérés dans la matrice ont le même ordre de grandeur que le Ca et le P.

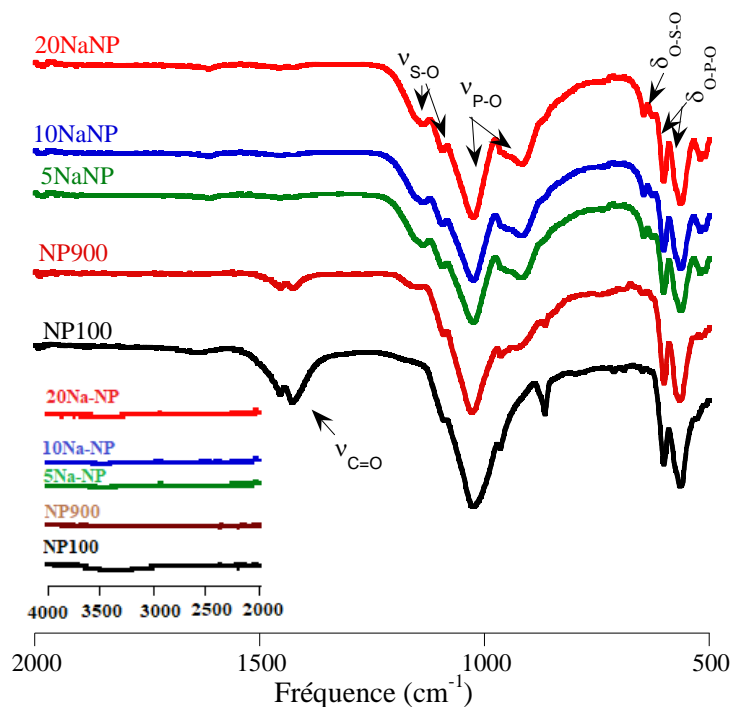


**Figure 28 :** Diagrammes de DRX des matériaux wNaPN comparés au phosphate naturel séché à 100°C (PN100) et calciné à 900°C (PN900).

## IV.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour confirmer l'insertion de  $\text{SO}_4$ , la figure 29 montre les spectres IR-TF des échantillons wNaPN comparés au phosphate naturel séché à  $100^\circ\text{C}$  (PN100) et calciné à  $900^\circ\text{C}$  (PN900) présentant les bandes d'absorption IR des groupements  $\text{SO}_4$  et  $\text{PO}_4$ .

Les bandes d'absorption des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  se caractérisent par deux domaines d'absorption situés entre  $1032\text{-}603\text{ cm}^{-1}$  (particulièrement les bandes situées à  $1032\text{ cm}^{-1}$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$  et  $603\text{ cm}^{-1}$  pour le phosphate naturel à  $100^\circ\text{C}$ ,  $1032\text{ cm}^{-1}$  et  $972\text{ cm}^{-1}$  pour le phosphate naturel à  $900^\circ\text{C}$ ,  $1027\text{ cm}^{-1}$  et  $916\text{ cm}^{-1}$  pour 5NaPN et  $916$  pour 10NaPN et 20NaPN). En outre, nous observons d'autres bandes de faible intensité à  $1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $1421\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$  et  $1129\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des fréquences de vibration des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  pour le phosphate naturel à  $100^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  du réseau apatitique sont situées à  $1087\text{ cm}^{-1}$  pour le phosphate naturel à  $100^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ ,  $1143\text{ cm}^{-1}$  et  $1092\text{ cm}^{-1}$  pour 5NaPN et 20NaPN, et  $1128\text{ cm}^{-1}$  avec  $1097\text{ cm}^{-1}$  pour 10NaPN.

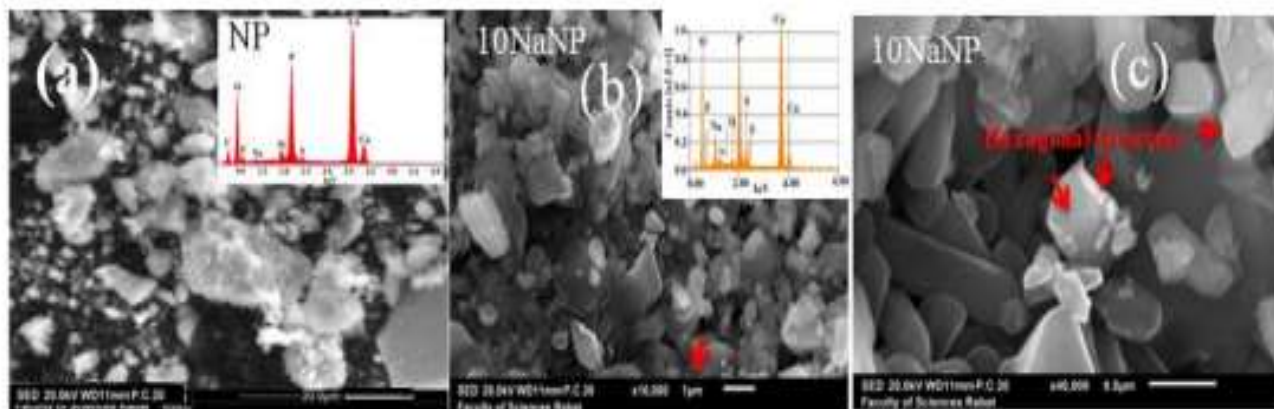


**Figure 29** : Spectres infrarouge des échantillons wNaPN comparés au phosphate naturel séché à  $100^\circ\text{C}$  (PN100) et calciné à  $900^\circ\text{C}$  (PN900).

Comme le phosphate naturel contient également un quartz  $\text{SiO}_2$  en faible quantité et transformé en silicates dans le réseau de la fluorapatite après traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$ , leur détection est difficile car ils se superposent aux bandes de  $\text{PO}_4$ . L'augmentation de la teneur en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  induit un léger décalage des bandes IR actives vers les basses fréquences. Aucune bande IR attribuée aux hydroxyles OH autour de  $3530\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  n'a été observée, indiquant qu'il s'agit des fluorapatites substituées où les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  peuvent remplacer respectivement les sites de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ , [167, 168]. Une variété de fluorapatites sulfatées peuvent être produites telles que  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) préparées à l'aide de précurseurs commerciaux [129].

### IV.3. Analyse morphologique par MEB

Afin de mieux analyser la microstructure du PN et des échantillons de wNaPN, nous avons examiné les poudres associées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues nous ont permis de comparer les microstructures de l'apatite modifiée par le sodium à celle du phosphate naturel (PN). Les micrographies obtenues sont représentées sur les figures 30 et 31.

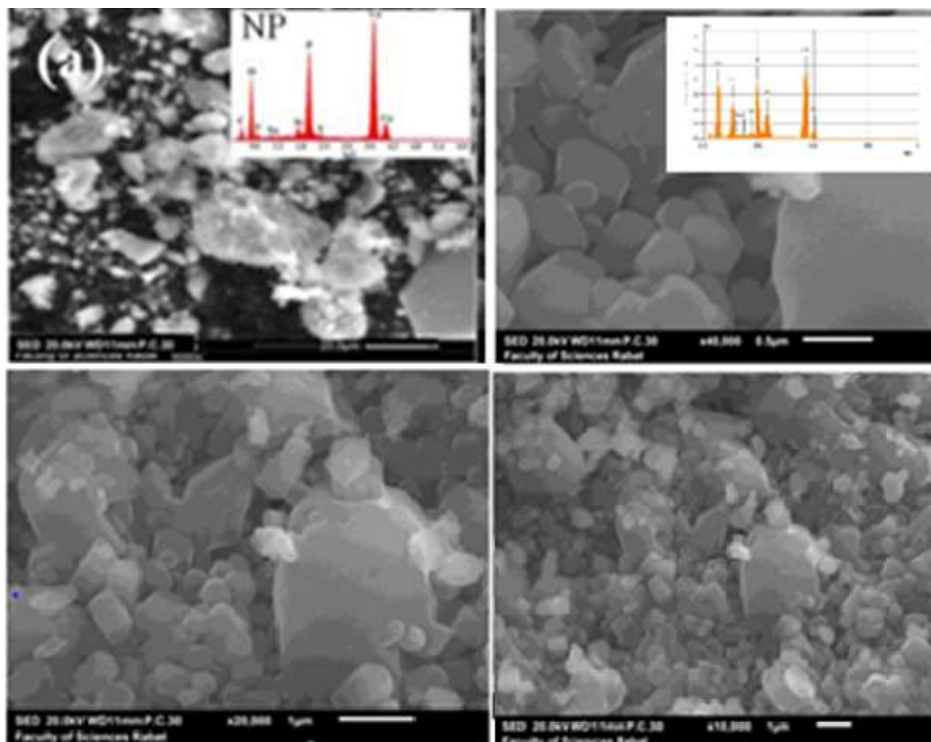


**Figure 30** : Images MEB/EDS de PN (a) et 10NaPN avec deux magnitudes (b) et (c).

La figure 30a montre une morphologie des particules de phosphate naturel PN, qui apparaît très agglomérées alors que celles de 10NaPN (Figure 30b-c) consistent en des formes hexagonales bien définies avec une longueur allongée d'environ 200 nm. Les rapports atomiques Ca/P et Na/Ca déterminés à partir de l'analyse EDS sont approximativement les

mêmes que ceux initialement introduits en utilisant la réaction à l'état solide et soigneusement préparés.

Contrairement à l'échantillon 10NaPN, la figure 31 révèle que le 20NaPN est caractérisé par de microparticules en forme d'ovoïde. Aussi nous observons la présence d'agrégats au sein desquels les cristaux apparaissent imbriqués les uns dans les autres traduit l'existence de macles. Les agglomérats ont des dimensions très variables. En plus, nous remarquons que les grains se présentent alors sous forme de particules irrégulières et hétérogènes, formant de nombreux agglomérats de tailles différentes variant de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . L'examen de leur surface indique aussi qu'ils sont composés de petites particules fortement compactées de quelques micromètres de diamètre.



**Figure 31** : Images MEB de 20NaPN avec trois grandissements.

#### IV.4. Analyses chimiques

Le tableau 16 illustre les compositions chimiques théoriques et expérimentales des matériaux 5NaPN, 10NaPN et 20NaPN. Sur la base des analyses chimiques et de la quantité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  insérée dans le phosphate naturel, la formulation des poudres wNaPN formées peut être

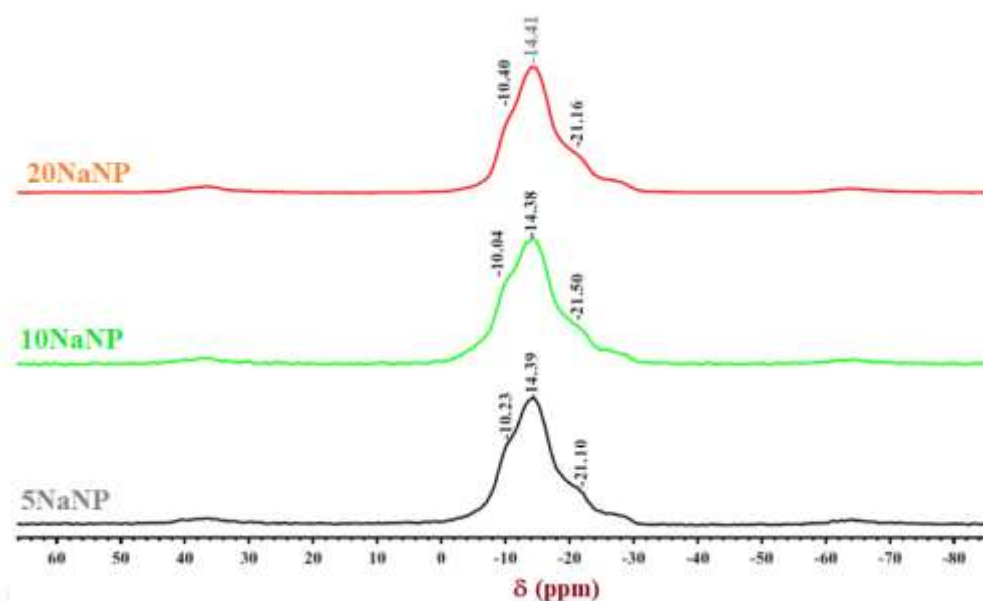
suggérée en tenant compte de la structure du phosphate naturel qui est une fluorapatite carbonatée de type  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_2$  à faible teneur en impuretés minérales et organiques [55]. Lors du traitement thermique de la roche phosphatée à 900 ° C et en négligeant toutes les impuretés minérales mineures et en tenant compte des espèces inflammables (<8%), les céramiques produites selon les approches citées sont considérées comme une solution solide de formule  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$ .

**Tableau 16 :** Composition chimique des céramiques wNaPN

	w	x		Ca(%)	Na(%)	P(%)	S(%)	F(%)	(Ca+Na)/(P+S)
PN	0	0	Exp.	35,40	0,90	15,81	0,70	2,80	1,73
5NaPN	5	0,35	Theo.	37,49	1,62	17,62	1,126	3,15	1,66
			Exp.	36,85	2,95	17,05	2,18	2,38	1,69
10NaPN	10	0,7	Theo.	34,67	3,23	16,53	2,25	2,48	1,66
			Exp.	32,45	4,69	15,16	3,36	2,21	1,70
20NaPN	20	1,7	Theo.	29,03	6,47	14,34	4,50	1,15	1,66
			Exp.	28,23	8,07	13,56	5,56	1,01	1,72

#### IV.5. Analyse par spectroscopie RMN à l'état solide

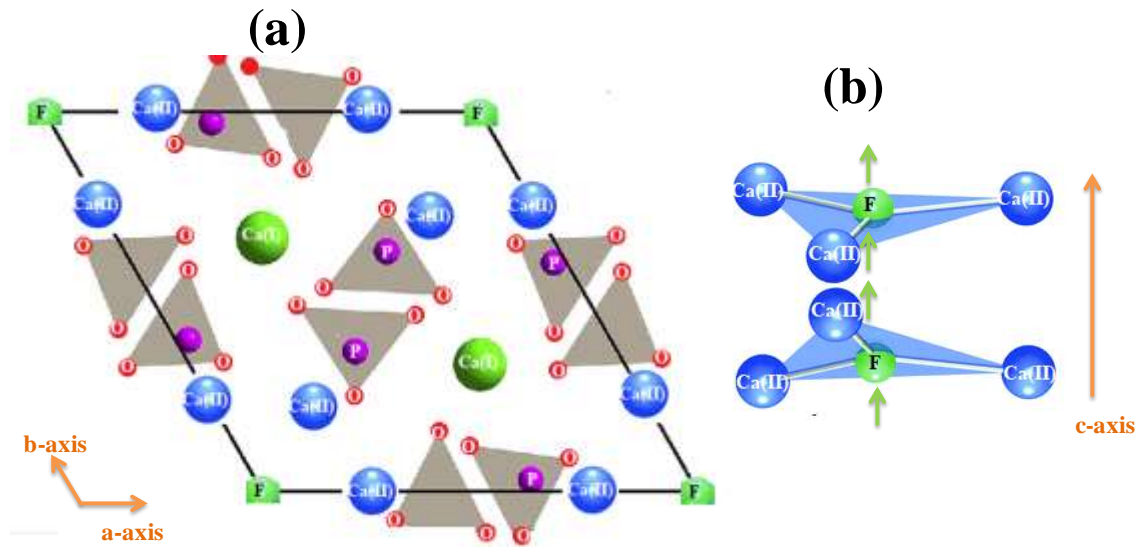
Pour identifier les sites Na dans la structure de l'apatite, la figure 32 montre les spectres RMN du  $^{23}\text{Na}$  à l'état solide donnant des informations directes sur la structure locale.



**Figure 32 :** Spectres  $^{23}\text{Na}$  RMN-MAS à l'état solide des échantillons wNaPN.

Les résultats obtenus montrent des signaux principaux autour de -14,4 ppm et 10,0 ppm attribués aux deux sites cristallographiques de sodium tandis que les autres petites cassures au-delà de -21 ppm peuvent être liées aux sites intestinaux ou à la présence de phase secondaire mineure de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

En tenant compte de ces deux sites cristallographiques, on peut donc représenter la fluorapatite par la formule suivante :  $[\text{Ca}(\text{I})_4][\text{Ca}(\text{II})_6](\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Dans le réseau complexe de cette apatite, il y a plusieurs types de liaisons entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  (Figure 33), qui sont considérées comme purement ioniques. Par contre, les liaisons P-O ont un caractère nettement covalent, et celles de Ca-F sont partiellement covalentes comme il a été montré par L.O. Kislovskij et coll. [169]. L'ensemble est particulièrement stable comme en témoigne leur point de fusion très élevé (1600 °C) de la fluorapatite phosphocalcique. Les ions  $\text{Na}^+$  peuvent souvent occuper à la fois les sites Ca(I) et Ca(II) comme il était décrit ailleurs [129, 170], où Na(I) est coordonné à huit atomes d'oxygène et Na(II) est coordonné à sept atomes d'oxygène.



**Figure 33 :** Occupation des atomes de Ca(I) et Ca(II) dans le réseau hexagonal de la fluorapatite, (b) Migration des ions F le long du tunnel formé par les atomes de Ca(II).

## V. Etude des propriétés électriques des matériaux de phosphate préparés

### V.1. Principe de mesure de la conductivité ionique par la spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique couramment utilisée pour mesurer la conductivité électrique d'un matériau [171]. Elle repose sur l'application d'une faible tension alternative sinusoïdale de fréquence variable ( $U$ ) et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse ( $I$ ). Le rapport des amplitudes  $U/I$  détermine le module de l'impédance complexe  $|Z|$  et le déphasage entre la tension et le courant fournit l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ .

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega)$$

avec  $Z'(\omega)$  et  $Z''(\omega)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de  $Z$ .

Son module s'écrit alors :  $Z = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)}$

La mesure d'impédance complexe peut être représentée de diverses manières. L'une des représentations les plus communes est le diagramme de Nyquist c'est-à-dire  $Z''(\omega)$  vs  $Z'(\omega)$ . Selon le domaine de fréquence, des demi-cercles et des droites inclinées peuvent être observés même si leur interprétation est parfois complexe.

Le mode de représentation  $Z''(\omega)$  en fonction de  $Z'(\omega)$  est utilisé pour déterminer avec précision la résistance ohmique d'un matériau et par conséquent sa valeur de la conductivité et son énergie d'activation. L'impédance  $Z$  est définie pour une série de valeurs de fréquence et de tension d'onde de courant qui peuvent être représentées dans un diagramme de Nyquist.

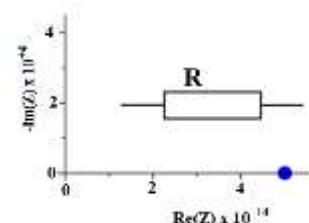
Pour un système électrochimique comprenant l'électrolyte solide et la surface immergée des électrodes, la variation de l'impédance complexe en fonction de la fréquence permet de remonter à des caractéristiques du système à caractériser et de son circuit électrique équivalent qui caractérise chaque partie de la gamme de fréquences [172].

L'analyse fréquentielle de l'impédance électrochimique permet de spécifier les diverses réponses électriques élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique à savoir le transfert de charge à haute fréquence, tandis que les phénomènes d'interfaces se manifestent à basse fréquence. En effet, le transfert de charge par conduction est caractérisé par des résistances ohmiques tandis que les phénomènes capacitifs sont assimilés à des condensateurs électriques qui ont la même réponse en impédance que ces composants électroniques dont les plus utilisés, R, C et L, et de quelques circuits équivalents simples communément utilisés dans l'analyse de l'impédance des batteries tout solide.

## V.2 Grandeurs ohmiques et capacitifs obtenus des diagrammes de Nyquist.

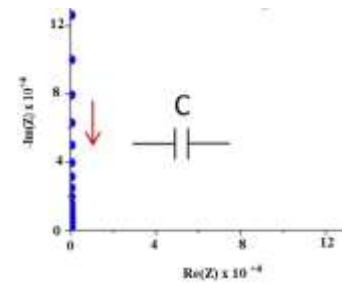
### V.2.1. Impédance d'une résistance R

L'expression de l'impédance d'une résistance simple est :  $Z(\omega) = R$  (donc  $\varphi = 0$ ). Dans le diagramme de Nyquist, une résistance seule est donc représentée par un point sur l'axe de  $\text{Re}(Z)$  et son impédance est indépendante de la fréquence



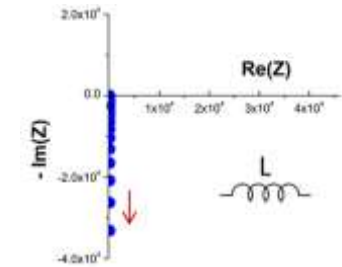
### V.2.2. Impédance d'une capacitance C

Dans le cas d'une capacitance seule, l'expression de l'impédance est :  $Z(\omega)=1/jC\omega$  ( $\varphi=-90^\circ$ ). Sur le diagramme de Nyquist, on observe donc une série de points sur l'axe de  $-\text{Im}(Z)$  qui décroît avec la fréquence.



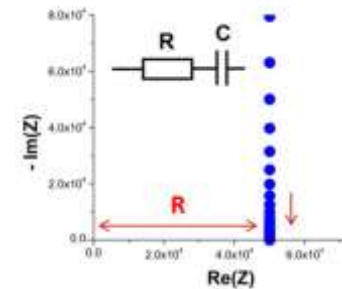
### V.2.3. Impédance d'une inductance L

Dans le cas d'une inductance seule, l'impédance s'écrit :  $Z(\omega)=j.L.\omega$  ( $\varphi=90^\circ$ ), et l'on observe une série de points sur l'axe  $-\text{Im}(Z)$  qui décroît avec la fréquence.



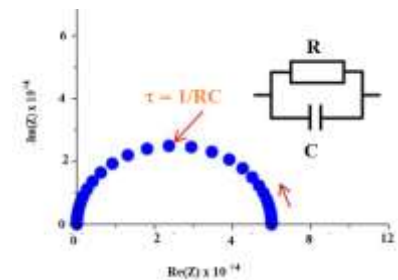
### V.2.4. Impédance d'un circuit RC en série

Dans le cas de composants en série, l'impédance totale correspond à la somme de l'impédance de chacun des composants. Ainsi dans le cas d'un circuit RC en série :  $Z(\omega)=R - j/C\omega$ . Sur le diagramme de Nyquist, on observe une droite comme pour un condensateur seul, mais décalée de R sur l'axe des abscisses.



### V.2.5. Impédance d'un circuit RC en parallèle

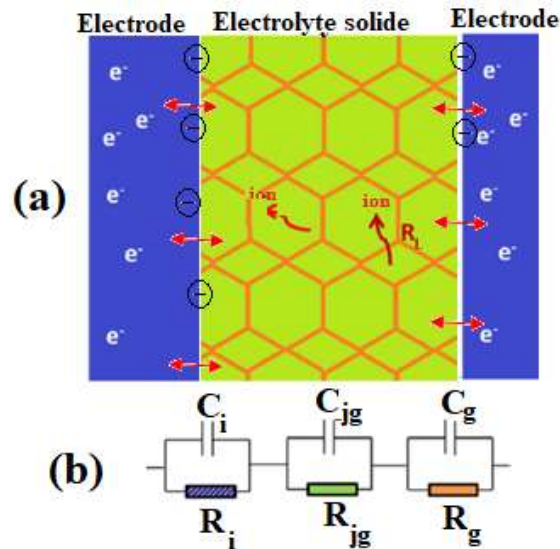
Dans le cas de composants en parallèle, l'admittance totale Y (l'inverse de l'impédance :  $Y=1/Z$ ) correspond à la somme de l'admittance de chacun des composants. Ainsi dans le cas d'un circuit RC en parallèle :  $Z = (1/R + jC\omega)^{-1}$ .



Sur le diagramme de Nyquist, on observe un demi-cercle dont le diamètre vaut R et la fréquence  $f_0$  se détermine au sommet de l'arc avec  $f_0=1/RC$ . La phase  $\varphi$  prend des valeurs comprises entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ .

Pour un système électrochimique composé de deux électrodes et d'un électrolyte solide, la figure 34 représente de manière simplifiée les divers phénomènes électriques qui ont lieu dans le système sous l'effet de l'application d'une tension aux bornes de la cellule électrochimique. Leur représentation dans un circuit électrique équivalent :

- (i) Mobilité des ions dans l'électrolyte solide ( $R_g$  et  $C_g$ )
- (ii) Diffusion des ions entre les grains d'électrolyte solide ( $R_{jg}$  et  $C_{jg}$ )
- (iii) Transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte ( $R_i$ ,  $C_i$ ).

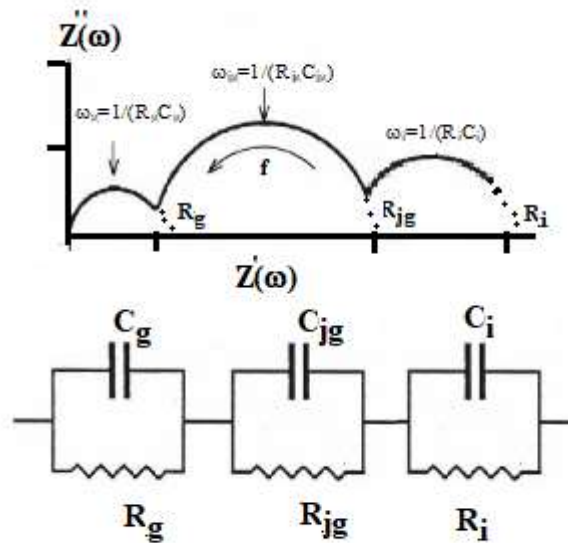


**Figure 34 :** (a) Schéma simplifié des comportements électriques d'une cellule tout solide soumise à une tension, (b) Circuit équivalent

Par conséquent, le diagramme d'impédance est généralement composé de trois contributions (Figure 35) :

- la contribution à hautes fréquences (HF), attribuable à la réponse des grains ou du volume, est observée entre  $5.10^6$  Hz et approximativement  $5.10^4$  Hz.
- la contribution à moyennes fréquences (MF), attribuable aux joints de grains, entre  $5.10^4$  Hz et  $1.10^2$  Hz.
- la contribution à basses fréquences (BF) pour des fréquences inférieures à  $1.10^2$  Hz, attribuable aux électrodes.

La plupart des éléments de circuit sont des éléments électriques connus comme la résistance et la capacité relatives à chaque comportement électrique d'une partie du système électrochimique (conduction intrinsèque du conducteur solide, joints de grains et interface électrolyte/électrode) [173].



**Figure 35 :** Graphe de Nyquist de l'impédance et le circuit équivalent général d'une Pile tout solide.

La valeur de la résistance  $R$  (en ohm) peut alors être déterminée pour chacun des éléments composant l'échantillon, mais il est difficile parfois de séparer chaque contribution sur les diagrammes expérimentaux obtenus en représentation de Nyquist. Pour cela, une valeur globale de la résistance prenant en compte toutes les contributions électriques. Les différents demi-cercles obtenus sur les diagrammes expérimentaux peuvent également être plus ou moins décentrés d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'axe des abscisses. Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée.

### V.3. Conductivité électrique et relation d'Arrhenius

La conductivité ionique est due à la mobilité des charges en présence d'un champ électrique. La nature de ces charges et leur mouvement peuvent avoir plusieurs origines :

- Un transport des électrons ou des ions
- Des vibrations des charges liées dont le mouvement s'effectue avec frottement.
- Un mouvement d'orientations des dipôles.

Les parties réelle  $\sigma'(\omega)$  et imaginaire  $\sigma''(\omega)$  de la conductivité complexe  $\sigma(\omega)$  s'expriment comme suit :

$$\sigma'(\omega) = \frac{e}{S} \cdot \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{e}{S} \times \frac{-Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}$$

A partir des valeurs de résistance obtenues à l'aide des diagrammes de Nyquist, il est possible de remonter à la valeur de la conductivité totale (en S/cm) selon l'équation :  $\sigma = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{R}$

Où  $e$  est l'épaisseur de la pastille (en cm) et  $S$  sa surface (en cm<sup>2</sup>).  $R$  (en  $\Omega$ ) est la résistance totale de l'électrolyte (grains, joints de grains et électrode). Le rapport  $(e/S)$  constitue le facteur géométrique de la céramique.

L'évolution de la conductivité ionique  $\sigma$  (S.cm<sup>-1</sup>) d'un matériau avec la température de mesure suit une loi de type Arrhenius :

$$\ln(\sigma \cdot T) = \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T}$$

Avec  $T$  est la température (K),  $E_a$  est l'énergie de conduction (eV),  $k_B$  est la constante de Boltzmann (8,62.10<sup>-5</sup> eV/K),  $\sigma_0$  est le terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius.

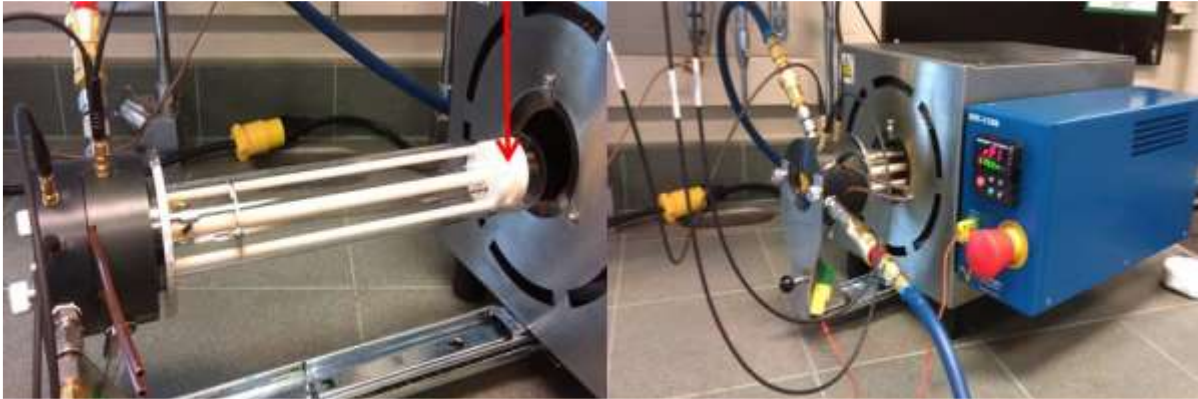
En négligeant l'effet de la température sur l'équation précédente, la variation de la conductivité avec la température devient :  $\ln \sigma = \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T}$

## **V.4. Considérations expérimentales pour les mesures d'impédance des matériaux préparés**

### **V.4.1. Description du montage expérimental**

Dans cette étude, nous avons utilisé un analyseur d'impédance MTZ-35 Biologic, qui permet de balayer des fréquences de 10 $\mu$ Hz à 35MHz (Figure 36). Il permet aussi de fournir des tensions de 100 $\mu$ V à 10V d'amplitude. Le porte-échantillon consiste en deux électrodes de

platine de diamètre 12 mm supportés par deux disques en alumine et rattachés à un support en alumine inséré dans un tube en quartz afin de mettre les échantillons sous un débit de gaz (2,5 bar max). Le domaine de la température de mesure est entre la température ambiante et 1100°C. Deux fils de platine permettent la connexion électrique avec le reste du dispositif électrique.



**Figure 36 :** Analyseur d'impédance MTZ-35 Biologic et emplacement de la pastille d'électrolyte analysée

#### **V.4.2. Préparation des échantillons pastilles pour les mesures électriques**

Les mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe se font sur des pastilles dont la porosité impacte très fortement la conductivité ionique. C'est pourquoi il est important de réaliser des pastilles le plus dense possible. La poudre est compactée sous une pression de 5 tonnes  $\text{cm}^{-2}$  pour obtenir une pastille cylindrique. Le diamètre des pastilles est de 12,5 mm et leur épaisseur varie de 1,0 à 1,1 mm. Le frittage a pour but de réaliser la coalescence des grains et ainsi de diminuer la porosité de la pastille. Dans le cas du phosphate naturel non-dopé, la principale difficulté rencontrée est que les pastilles frittées étaient très fragiles et cassantes, bien qu'elles soient très denses. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs essais en ajustant les paramètres de frittage (la température et la durée de la phase de chauffe) afin de permettre le relâchement des contraintes dans la pastille. De même, la présence des gros grains dans la poudre affecte les propriétés mécaniques de la pastille au cours du processus de polissage, ce qui nous a incités à bien broyer la poudre au préalable dans un mortier d'agate pour briser les agglomérats. Après optimisation des paramètres de frittage, les pastilles issues du phosphate naturel non dopé ont été frittées à 1000°C pendant 6 heures. La vitesse de chauffe

était de 5°C/min et nous avons choisi d'utiliser une vitesse de refroidissement plus faible de 10°C/min pour permettre un meilleur relâchement des contraintes.

Les densités des pastilles frittées ont été calculées à partir des mesures de la masse (m) et du volume de la pastille assimilée à un cylindre de diamètre (d) et d'épaisseur (e) selon l'équation suivante :

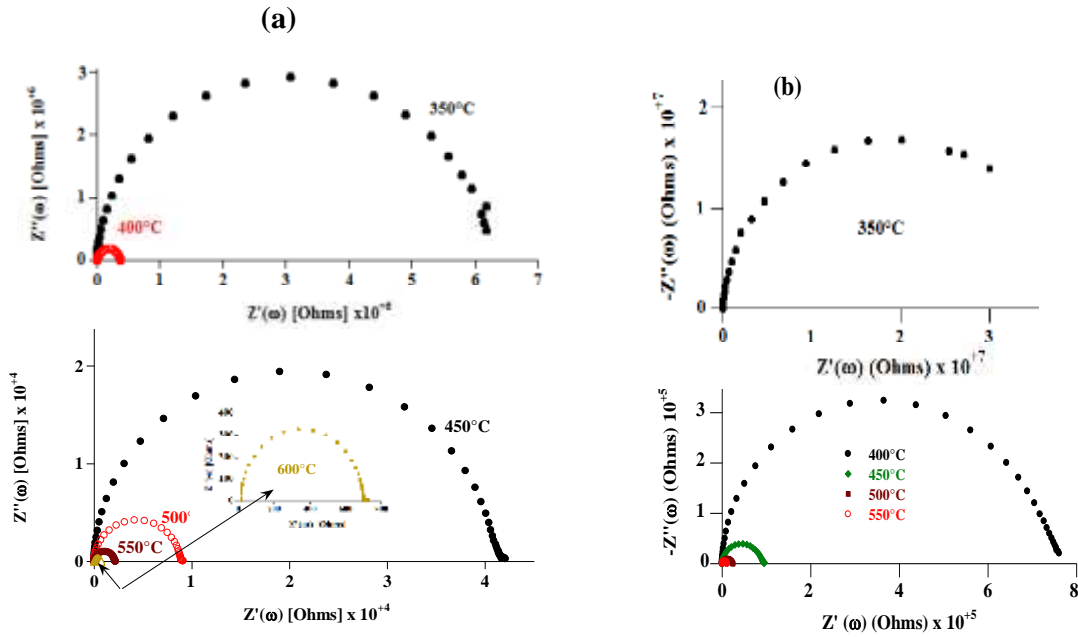
$$\rho_{\text{geo}} = \frac{m}{e \cdot \frac{1}{4} \pi r^2}$$

La plupart des matériaux obtenus ont une compacité > 96 %. En effet, l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, étant un sel fondu, à la poudre PN provoque une diminution très importante du point de fusion des solides wNaPN, ce qui montre que ces céramiques sont denses. Pour assurer la continuité du courant électrique, on métallise chacune des faces de la pastille frittée et bien polie sur du papier SiC par une fine couche d'or sous forme d'une patte qui joue le rôle d'électrode bloquante suivi d'un traitement à 600°C pour évaporer le solvant contenu dans les laques. A noter que la pâte d'argent a été aussi testée qui est largement utilisée dans les emballages électroniques en raison de ses excellentes propriétés thermiques et électroniques à température modérée. Nous avons confirmé qu'il n'y avait pas de variation ni dans l'aspect des diagrammes de Nyquist ni dans les valeurs de la conductivité ionique, indiquant qu'il n'y avait pas de diffusion de l'agent au sein de la céramique dans les conditions de mesure utilisées.

#### **V.5. Description des diagrammes d'impédance des électrolytes solides PNB et PNK**

Le mode de représentation  $Z''(\omega)$  en fonction de  $Z'(\omega)$  est utilisé, récemment, pour la détermination de la résistance intrinsèque du matériau et par conséquent la valeur de la conductivité. Ce mode de représentation permet de dissocier les composantes de l'échantillon (grains, joints de grain) et de l'électrode.

Les diagrammes d'impédance des deux minéraux phosphatés traités sont enregistrés dans la figure 37 pour certaines températures. Dans tous les cas, nous avons obtenu un seul arc cercle dont son allure dépend de la nature de l'échantillon et de la température de mesure.



**Figure 37** : Diagrammes d'impédance complexe des échantillons PNK (a) et PNB (b) à différentes températures.

La résistance globale est le point d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des abscisses. Sa fréquence de relaxation  $f_0$  (ou  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance) est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré et sa capacité est calculée selon la relation suivante :

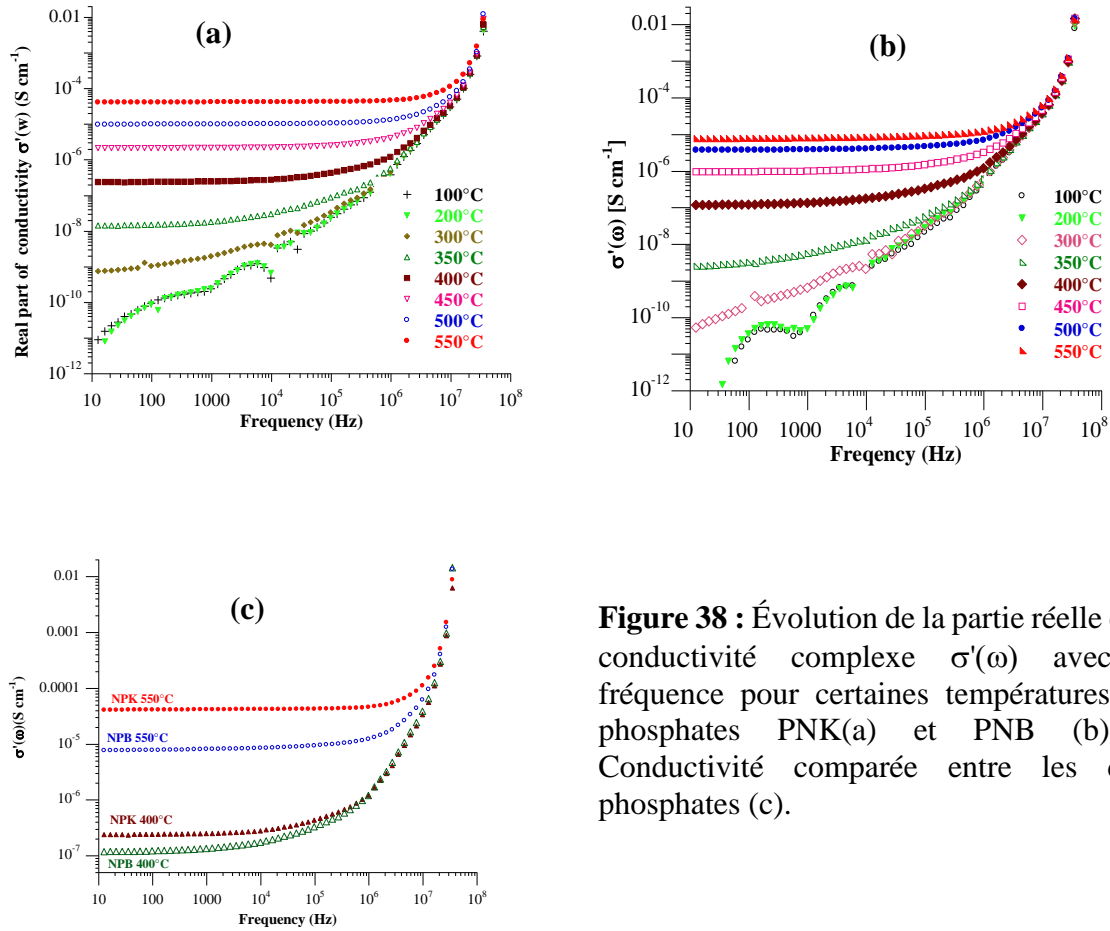
$$f_0 = \frac{1}{RC}.$$

Pour comprendre et interpréter ces différentes grandeurs déterminées par la spectroscopie d'impédance complexe, il faut connaître les principaux dipôles passifs et leurs réponses à un champ électrique. Ces dipôles sont la résistance R, la capacitance C et l'inductance L qui traduisent respectivement les effets Joule, Coulombien et Faraday. La résistance (en ohms,  $\Omega$ ) est un dipôle passif, qui engendre une dissipation de l'énergie du champ électrique se traduisant par un échauffement et une diminution du potentiel le long du conducteur. Un condensateur est désigné par sa capacité C (en Farad, F) qui est un dipôle accumulant une charge électrique proportionnelle à la tension appliquée. Elle est définie comme une aptitude à stocker des charges électriques surtout si les électrodes utilisées sont bloquantes.

A l'œil, il est difficile de dissocier les contributions associées aux grains et aux joints de grains. Un seul arc de cercle est observable aux fréquences les plus élevées et correspond à la relaxation totale du matériau. Nous pouvons constater que l'allure des diagrammes des phosphates PNK et PNB diffère d'un phosphate à l'autre, mais le phosphate PNB est le plus résistant [174]. Nous notons qu'aucune contribution des joints des grains et d'électrodes n'est observée.

Pour une température croissante, la résistance  $R$  diminue indiquant une conduction élevée des échantillons attribuée aux grains. Par conséquent, un simple circuit RC peut convenir pour modéliser la réponse électrique de ces phosphates. Dans cette partie, nous ne nous intéressons qu'aux valeurs de la résistance de l'échantillon  $R$  et ignorons donc les phénomènes de polarisation.

Afin d'enrichir notre discussion, une évolution typique de la partie réelle  $\sigma'(\omega)$  de la conductivité ionique complexe  $\sigma(\omega)$  avec la fréquence est représentée sur la figure 38 pour des températures allant de 100°C à 550°C. Aux basses températures et fréquences,  $\sigma'(\omega)$  est presque constant et sa valeur au plateau donne approximativement la conductivité statique  $\sigma_{dc}$  où « dc » signifie "courant continu". A partir d'une certaine fréquence,  $\sigma'(\omega)$  augmente avec la fréquence. Selon le modèle de Funke, des sauts relâchés liés au transport de l'ion mobile à travers des sites voisins dans la structure peuvent avoir lieu ou une séquence de sauts de va-et-vient autour de sa position initiale a aussi lieu et la conductivité statique  $\sigma_{dc}$  provient de la longue distance de transport de ces ions.



**Figure 38 :** Évolution de la partie réelle de la conductivité complexe  $\sigma'(\omega)$  avec la fréquence pour certaines températures des phosphates PNK(a) et PNB (b) et Conductivité comparée entre les deux phosphates (c).

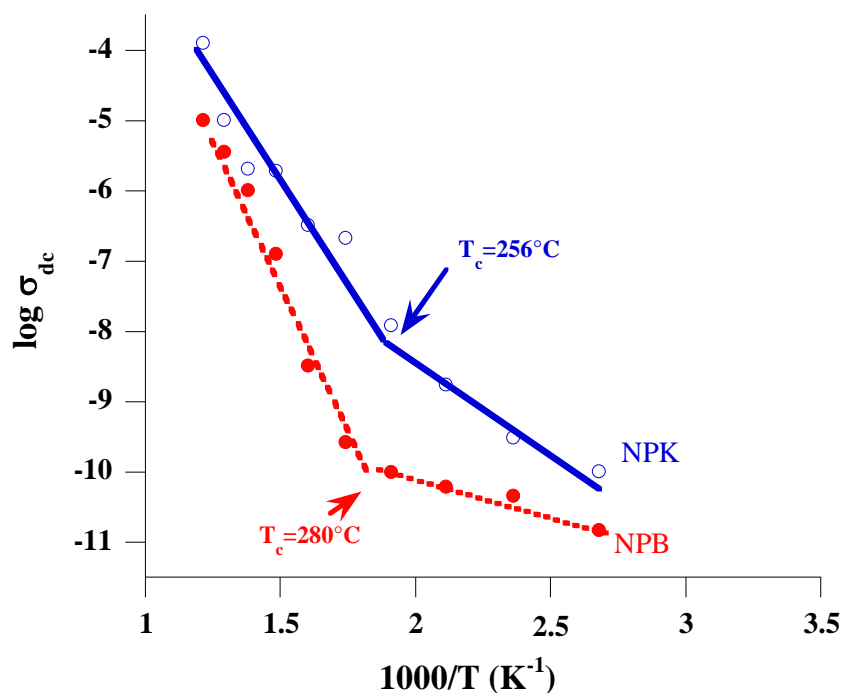
Contrairement à la partie réelle de la conductivité, la partie imaginaire  $\sigma''(\omega)$  est rarement utilisée dans la littérature, elle décroît avec la fréquence. L'augmentation de la conductivité avec la fréquence se produit par des sauts des ions qui constituent l'espèce dominante. Ce mécanisme montre un processus de relaxation non-Debye qui décrit le mouvement des porteurs de charge dans leurs sites localisés pour les céramiques PNB et PNK dont leur conductivité ionique à 500°C est respectivement estimée à  $3,2 \cdot 10^{-3}$  mS/cm et  $1,1 \cdot 10^{-2}$  mS/cm. Cela est dû à la teneur relativement élevée en Na dans le phosphate PNK.

Comme il était mentionné précédemment, nous pouvons obtenir la valeur de conductivité statique en ajustant la partie réelle de la conductivité statique et en simulant des diagrammes de Nyquist. On constate que les deux méthodes donnent des valeurs de la conductivité ionique proches avec un écart relatif de 5% aux basses températures et plus proches (<2%) aux hautes températures. Dans ce qui suit, les valeurs de conductivité ionique sont prises

en ajustant les diagrammes de Nyquist, car le plateau de la variation  $\sigma'(\omega)$  vs fréquence à basse température est parfois difficilement exploitable.

### V.6. Détermination de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation à partir des mesures d'impédance : cas des électrolytes solides PNB et PNK

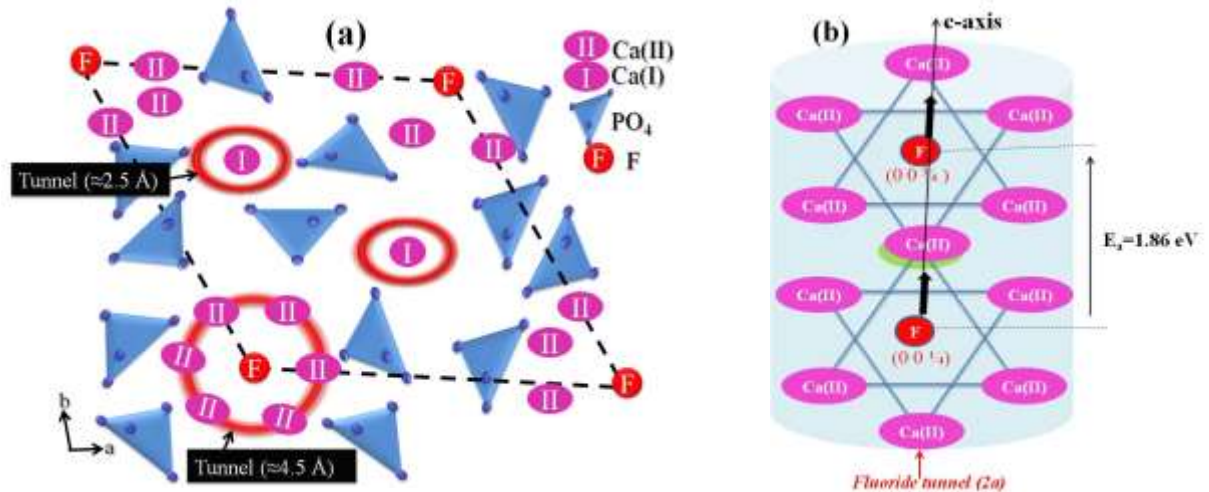
L'évolution en température de la conductivité ionique totale calculée pour les deux phosphates PNB et PNK est représentée à la figure 39 dans un format de type Arrhenius.



**Figure 39** : Courbes d'Arrhenius de la conductivité pour les matériaux PNB et PNK.

La conductivité ionique suit la loi d'Arrhenius responsable d'un phénomène de transport thermiquement activé avec une énergie d'activation  $E_a$  égale à la somme de deux énergies, Coulomb et migration, qui implique la déformation du réseau de phosphate pour permettre à l'ion de se déplacer sur de longues distances. Les résultats diffèrent parfois de ceux obtenus pour la fluorapatite pure  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . A haute température, l'ajustement des points expérimentaux avec cette loi permet d'obtenir les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  qui sont respectivement de 0,93 eV et 0,86 eV pour les matériaux PNB et PNK. Ces valeurs sont relativement inférieures à celle de la fluorapatite pure ( $E_a=1,86$  eV). Notons qu'un

comportement non linéaire est observé à basse température, comme il est indiqué pour d'autres électrolytes solides et attribué aux interactions ion-ion lorsqu'il existe de nombreux anions non pontants. Les résultats obtenus montrent que la céramique PNK présente de meilleures propriétés de conduction ionique par rapport à celle de PNB.



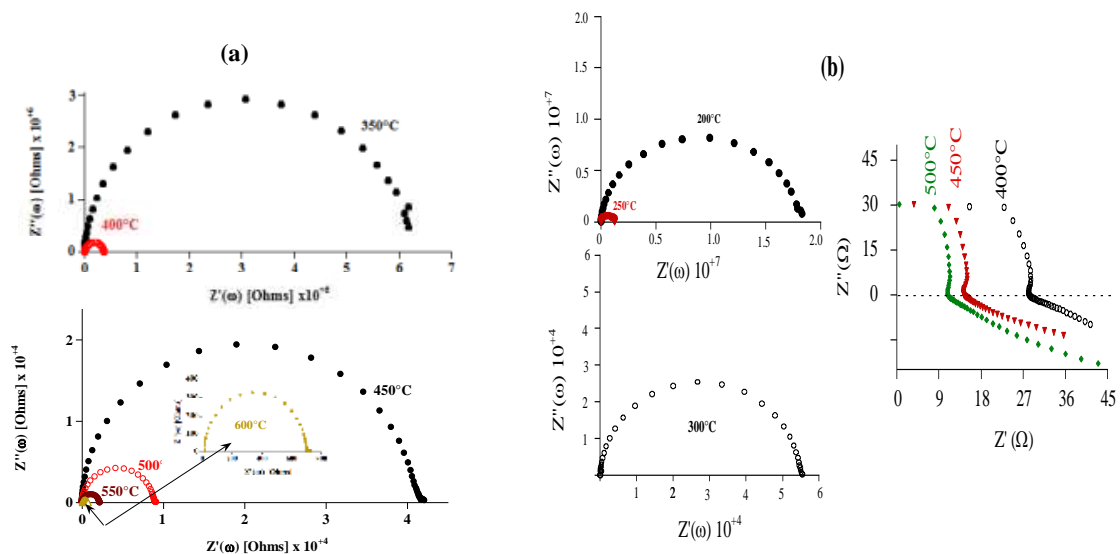
**Figure 40 :** (a) Sites des ions Na(I) et (b) F<sup>-</sup> dans leur tunnel.

Le changement structural imposé par l'introduction simultanée de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> et de Na<sup>+</sup> conduit à la variation de la conductivité ionique dans les conditions utilisées. Notez que la structure de l'apatite contient également des tunnels à travers lesquels les sites de cations de type Ca(I) trouvent également un chemin de percolation pour la mobilité tridimensionnelle (Figure 40), tandis que les autres cations Ca(II) ne peuvent pas se déplacer car ils forment le squelette des tunnels anioniques dont le fluor est situé au centre des triangles formés par les Ca(II). Le mouvement des ions Na<sup>+</sup> implique une modification du gradient électrique dans le tunnel et une relaxation de la structure. Le changement de l'énergie d'activation autour de T<sub>c</sub> peut refléter cette variation du champ électrique. Au-dessus de la température T<sub>c</sub>, l'activation thermique favorise la mobilité des ions F<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> [174]. Dans la fluorapatite stœchiométrique synthétique Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, le mécanisme de conduction est lié au saut des ions F<sup>-</sup> le long de l'axe c, qui est le seul candidat à la conduction par la formation de défauts activés thermiquement avec une énergie d'activation élevée (1,86 eV) [175]. Notons que la conductivité ionique est largement liée à la composition chimique de l'électrolyte. Le phosphate naturel est un système complexe contenant, en plus des ions F<sup>-</sup>, de nombreux éléments aux sites de valence mixte comme les cations Na<sup>+</sup> considérés comme des ions mobiles dans la structure de l'apatite. Par rapport aux électrolytes à base d'hydroxyapatite, la fluorapatite est un meilleur conducteur en

raison d'une plus grande mobilité des fluorures le long des tunnels (2a) [175]. Cette conductivité peut également être améliorée par la conduction  $\text{Na}^+$  dans la céramique au phosphate naturel. La teneur en Na du phosphate naturel étant faible (de 0,8 à 1,6 %), les atomes de Na se localisent en priorité sur les sites Ca(I), entraînant une amélioration de la conduction ionique par la mobilité du  $\text{Na}^+$  le long des tunnels (4f) de la structure fluorapatite.

## VI. Evolution des propriétés électriques des phosphates dopés par le sodium : cas des électrolytes solides wNaPN

La figure 41 illustre un certain nombre de réponses d'impédance complexes importantes des matériaux wNaPN. À haute température, les diagrammes d'impédance complexe sont généralement constitués d'arcs de cercle qui peuvent être attribués respectivement à l'électrolyte. L'absence des joints de grains confirment que la céramique est bien compactée et frittée.

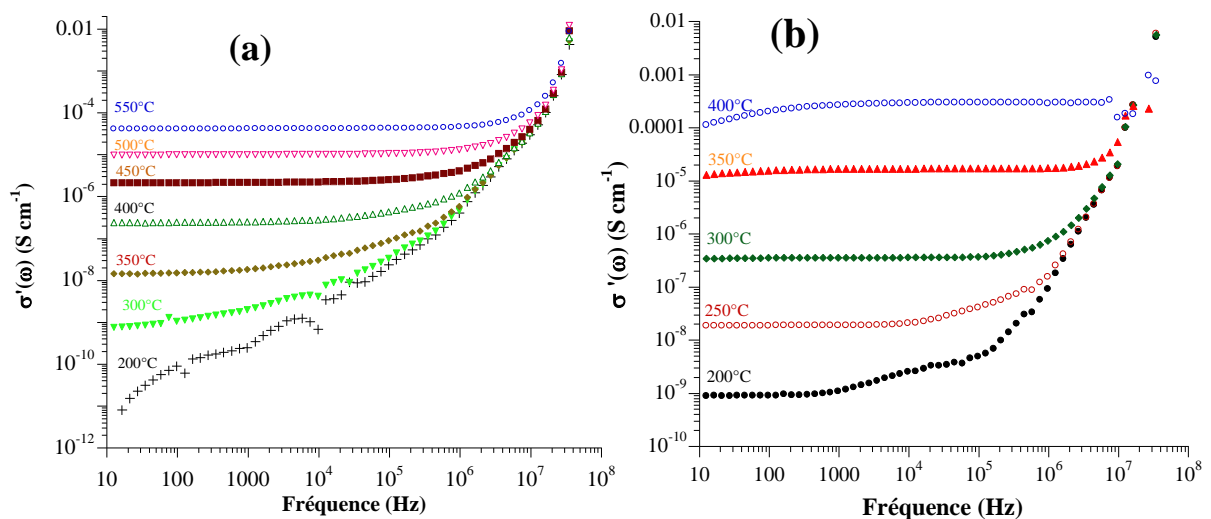


**Figure 41** : Diagrammes d'impédance complexe pour les céramiques PN (a) et 10NaPN à différentes températures (b).

Aux basses températures et fréquences, la partie réelle de la conductivité  $\sigma'(\omega)$  est presque constante et sa valeur au plateau donne approximativement la valeur de la conductivité statique ( $\sigma_{dc}$ ). A partir d'une certaine fréquence,  $\sigma'(\omega)$  augmente avec la fréquence. Aux basses fréquences où la conductivité est approximativement égale à  $\sigma_{dc}$ , on ne mesure que les

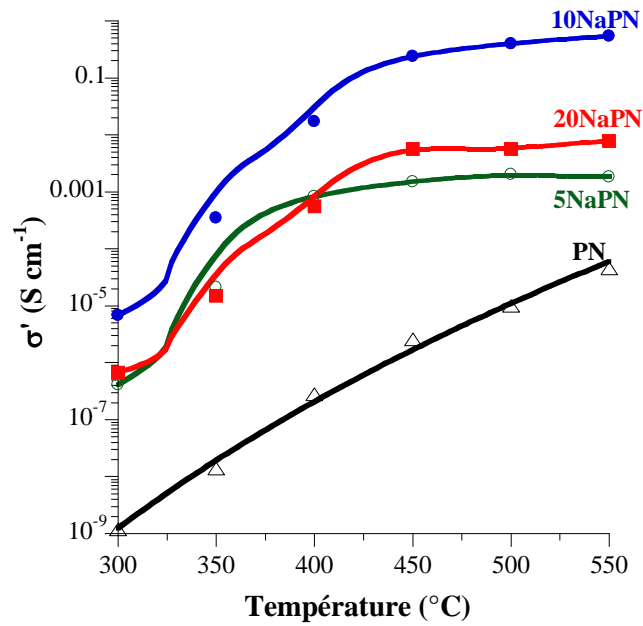
mouvements des ions  $\text{Na}^+$  qui ont réussi à se déplacer entre les "trous" et/ou entre les sites interstitiels. Cette plus grande mobilité est observée à  $400^\circ\text{C}$ . A haute fréquence, les mouvements de  $\text{Na}^+$  sont très rapides et les sauts aller-retour qui en résultent augmentent la conductivité selon la loi empirique. A haute température, le régime dispersif est en dehors de notre plage de mesure car la fréquence critique est supérieure à 10 MHz.

Cependant, lorsque la température augmente, la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  devient plus rapide à  $400^\circ\text{C}$ , ce qui provoque le décalage de la relaxation aux hautes fréquences (temps de relaxation très courts). Ainsi, les diagrammes de Nyquist sont dominés par la polarisation des électrodes aux basses/moyennes fréquences. Une évolution typique de la partie réelle de la conductivité ionique complexe avec la fréquence est représentée sur la figure 42 pour certaines températures de mesure.



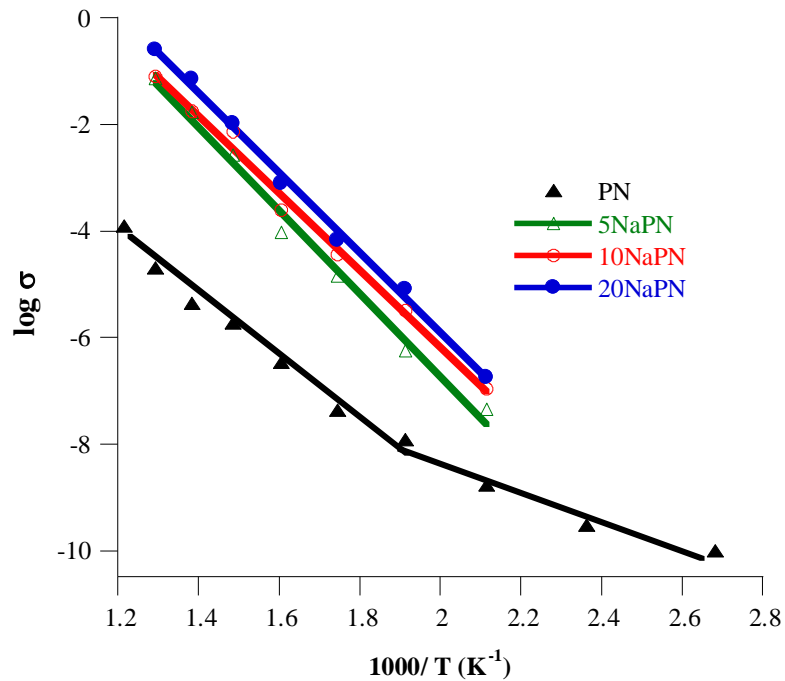
**Figure 42 :** Évolution de la partie réelle de la conductivité complexe  $\sigma'(\omega)$  avec la fréquence de PN (a) et 10NaPN (b) à différentes températures.

L'évolution de la conductivité statique  $\sigma'(\omega)$  en fonction de la température en faisant varier la teneur en Na est représentée sur la figure 43. Il est important de noter que la bonne amélioration de la conductivité ionique est observée pour 10NaPN.



**Figure 43 :** Évolution de la partie réelle de la conductivité complexe  $\sigma'(\omega)$  avec la température.

La conductivité ionique suit la loi d'Arrhenius (Figure 44), responsable d'un phénomène de transport activé thermiquement avec une énergie d'activation nécessaire à extraire le sodium de son site au site voisin impliquant la déformation du réseau. Avec l'augmentation de la teneur en Na dans wNaPN, les distances entre les sites  $\text{Na}^+$  sont raccourcies, ce qui atténue l'énergie d'activation.



**Figure 44 :** Courbes d'Arrhenius de la conductivité pour les matériaux wNaPN

Les valeurs de conductivité ionique à 400°C et d'énergie  $E_a$  sont très proches pour les matériaux wNaPN et, par conséquent, le matériau 10NaPN est considéré comme le plus adopté pour un électrolyte solide (Tableau 17). Afin de respecter la neutralité de la charge électrique, l'insertion simultanée des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la structure de l'apatite affecte les sites cationiques où le pourcentage des fluorures diminue fortement lorsque le taux d'insertion de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est important.

**Tableau 17 :** Conductivité ionique  $\sigma$  à 400°C et les valeurs d'énergie  $E_a$

	PN	5NaPN	10NaPN	20NaPN
$\sigma_{400}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$E_a$ (eV)	0,51 et 0,91	0,674	0,624	0,648

Dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , le mécanisme de conduction est lié au saut des ions  $\text{F}^-$  le long du grand tunnel de l'apatite par la formation de défauts activés thermiquement avec une énergie d'activation élevée (1,86 eV) [175]. Par contre, l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice du

phosphate naturel (fluorapatite) fait améliorer les propriétés conductrices des électrolytes wNaPN. D'après ces résultats et ceux publiés par ailleurs [175] sur la conduction par les ions fluorures dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  synthétique, l'ajout d'ions  $\text{Na}^+$  dans les matériaux wNaPN améliore nettement leur conductivité ionique, montrant que ces ions monovalents sont considérés les porteurs de charge majoritaires. L'étude comparative indique que la céramique 10NaPN a la valeur de conductivité ionique globale la plus élevée parmi tous les électrolytes solides de type fluorapatite ou oxyapatite décrits dans la littérature [176, 177].

## **Conclusion**

Les résultats obtenus dans ce chapitre apportent une nouvelle contribution à la recherche des électrolytes solides dérivés du phosphate naturel marocain. Dans le premier volet de cette étude, deux minéraux phosphatés modifiés ont été traités thermiquement et caractérisés. Après un traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ , une seule phase d'apatite est adoptée, bien que les phosphates naturels évalués aient été initialement composés de la phase principale de fluorapatite carbonatée avec quelques impuretés secondaires. Après traitement thermique, la transformation de  $\text{SiO}_2$ -quartz en tant qu'impureté en  $\text{SiO}_4$  dans le produit final affecte la structure de l'apatite. La conductivité électrique dépendante de la température et de la fréquence de la céramique produite est fonction de l'origine du phosphate. Les meilleures valeurs ont été obtenues avec la céramique PNK modifiée qui est liée à la teneur significative en sodium de ce matériau.

La conductivité ionique des minéraux phosphatés dopés au Na en tant que matériau d'électrolyte a été déterminée avec succès. Les études structurales ont indiqué que les matériaux modifiés wNaPN adoptent la structure de la fluorapatite. Les propriétés électriques dépendant de la température et de la fréquence des céramiques produites sont fonction de la teneur en Na inséré. Une meilleure valeur de conductivité a été obtenue avec la céramique 10NaPN. La relation entre les propriétés électriques et la structure des céramiques phosphatées dopées au Na a été établie. L'obtention de ces matériaux via ce concept original est le premier pas vers la réalisation, qu'on pourrait utiliser dans les domaines environnemental et énergétique grâce aux propriétés importantes voire plus intéressantes que celles des matériaux cristallisés préparés classiquement.

## **Conclusion générale**

A l'issue de notre travail portant sur la valorisation des phosphates naturels marocains, nous avons présenté les résultats relatifs à leur pouvoir adsorbant vis-à-vis de certains métaux susceptibles d'être présents dans les eaux polluées. Ainsi, l'activation thermique et chimique de leur structure conduit à des propriétés électriques intéressantes.

Au service de l'environnement, l'ensemble des résultats obtenus a montré que :

- La caractérisation par diffraction des rayons X a montré que les minéraux phosphatés contiennent principalement de la fluorapatite carbonatée associée à des impuretés sous forme d'oxydes.
- L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé plusieurs bandes, notamment celles attribuables aux phosphates et aux carbonates.
- Les phosphates PNB et PNK ont respectivement des surfaces spécifiques de 20 et 30 m<sup>2</sup>/g.
- Les tests d'adsorption nous ont permis de comparer l'efficacité d'adsorption de deux phosphates et de déterminer le meilleur adsorbant ainsi que les conditions optimales d'élimination des ions Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup>.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre Adsorbant ↔ Métal.
- L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux sélectionnés par les deux phosphates PNB et PNK a été établie.

La modélisation des valeurs expérimentales d'adsorption par les modèles cinétiques du pseudo-premier et second ordre a donné un coefficient de corrélation proche ou égal à 1 pour le modèle de pseudo-second ordre pour les deux phosphates, ce qui signifie que l'adsorption est régie par ce modèle. A partir des valeurs des différents paramètres des modèles mathématiques calculées, les résultats obtenus ont révélé une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle Langmuir.

En conséquence, les phosphates naturels marocains semblent particulièrement bien adaptés pour retenir les ions métalliques en grande partie surtout ils sont très abondants dans la nature et à bas prix. De multiples types d'interactions contrôlent l'adsorption des ions métalliques en particulier la charge du cation métallique et la nature des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant. Les résultats comparatifs et prometteurs de l'adsorption des ions métalliques par la roche phosphatée permettent de conclure que ce support naturel pourrait être un bon agent de dépollution des eaux de surface et/ou des sols stressés.

L'autre enjeu de ce travail était de développer des matériaux d'électrolytes dérivés du phosphate naturel marocain. Une activation thermique des minéraux phosphatés a été réalisée et l'étude structurale a indiqué qu'ils adoptent la structure de la fluorapatite. Les propriétés électriques dépendantes de la température et de la fréquence des céramiques produites sont fonction de l'origine du phosphate. Les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues avec la céramique PNK, ce qui est lié à la teneur en sodium du matériau. La relation entre les propriétés électriques, la composition et la structure des céramiques de phosphate modifiées motive des études supplémentaires pour obtenir plus d'informations structurelles et chimiques. Cela permettra d'améliorer sa conduction ionique par l'ajout de plus d'ions  $\text{Na}^+$  dans la structure du phosphate naturel activé thermiquement. Pour cela, de nouveaux électrolytes chimiquement et thermiquement stables à faible coût ont été développés. Une méthode simple et peu coûteuse pour obtenir l'électrolyte solide conducteur à partir de minéraux naturels est explorée dans cette étude. Elle utilise le phosphate naturel marocain, qui est très abondant et présente une variabilité de texture et de structure pour préparer des céramiques d'apatite conductrices. La conductivité ionique des minéraux phosphatés dopés au sodium en tant que matériau électrolytique a été étudiée. Les propriétés électriques dépendant de la température et de la fréquence des céramiques produites sont fonction de la teneur en Na inséré.

Dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , le mécanisme de conduction est lié au saut des ions  $\text{F}^-$  le long de l'axe  $c$ , qui est le seul porteur de charge à la conduction par la formation de défauts activés thermiquement. Cette conductivité est également améliorée par la conduction  $\text{Na}^+$  dans les céramiques  $w\text{NaPN}$  en conservant le réseau d'apatite. L'ajout d'ions  $\text{Na}^+$  dans les matériaux  $w\text{NaPN}$  étudiés améliore clairement leur conductivité ionique, montrant que  $\text{Na}^+$  est le porteur de charge majoritaire. L'étude comparative indique que les meilleures propriétés électriques ont

été obtenues avec la céramique 10NaPN. La relation entre les propriétés électriques et la structure de la céramique phosphate dopée au Na a été établie.

Par conséquent, l'insertion du sodium dans la matrice du phosphate naturel thermiquement activé a nettement amélioré sa conductivité ionique. L'efficacité énergétique et le contrôle des mécanismes de conduction sont nécessaires non seulement dans la recherche de nouveaux conducteurs ioniques, mais aussi dans la valorisation des abondants minéraux phosphatés naturels.

Bien que le conducteur ionique développé n'ait pas atteint le seuil à température ambiante, des essais de mise en forme seront réalisées afin de l'évaluer comme électrolyte dans une batterie tout-solide. De même, le lithium peut aussi servir comme dopant afin de mieux améliorer sa mobilité et réduire l'énergie d'activation.

## Références

- 
- [1] M. Gruselle, K. Tõnsuaadu, P. Gredin, C. Len, Apatites based catalysts: A tentative classification, *Molecular Catalysis* 519 (2022) 112146.
- [2] M. Gruselle, Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, *Journal of Organometallic Chemistry* 793 (2015) 93-101.
- [3] C. El Bekkali, H. Bouyarmane, S. Saoiabi, M. El Karbane, A. Rami, A. Saoiabi, M. Boujtita, A. Laghzizil, Low-cost composites based on porous titania–apatite surfaces for the removal of patent blue V from water: Effect of chemical structure of dye, *Journal of Advanced Research* 7 (2016) 1009-1017.
- [4] A. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties, *Water Research* 43 (2009) 313-318.
- [5] J.M. Thomann, P. Gasser, E.F. Bres, J.C. Voegel, Ph. Gramain, Development of an automated experimental setup for the study of ionic-exchange kinetics. Application to the ionic adsorption, equilibrium attainment, and dissolution of apatite compounds, *Computer Methods and Programs in Biomedicine* 31 (1990) 89-95.
- [6] R. A. Youness, M. Ibrahim, M.A. Taha, Evaluation of the electrical and dielectric behavior of the apatite layer formed on the surface of hydroxyapatite/hardystonite/copper oxide hybrid nanocomposites for bone repair applications, *Ceramics International*, 48 (2022) 19837-19850
- [7] D. Marrero-López, L. dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J. Canales-Vázquez, E.R. Losilla, Influence of the microstructure on the bulk and grain boundary conductivity in apatite-type electrolytes, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 107-118.
- [8] D.A Brobst, W.P Pratt, United States mineral resources. U.S. Geological Survey Professional (1973) 820.

- 
- [9] A. Lenoble, H. Salvan, V. Ziegler, Découverte de l'uranium dans les niveaux phosphatés du Maroc, C. R. Acad. Sci. Paris, 234 (1952) 976-977
- [10] D. Moutaouakil, Sédimentologie et Minéralisation des Phosphates Ceno Mésozoïque du Sud du Bassin des Ouled Abdoun (Maroc); Application à la Géochimie de L'Uranium. Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Perpignan France (1990).
- [11] OCP Group Annual Report (2012)
- [12] A. Piqué, Geology of Northwest Africa: Beiträge zur regionalen, Geologie der Erde. Borntraeger, Berlin Stuttgart. (2001) 310 .
- [13] B. Chen, J. Wang, L. Kong, X. Mai, N. Zheng, Q. Zhong, J. Liang, D. Chen, Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): Isotherm, kinetic and characterization studies, Colloids and Surfaces A: 520 (2017) 612-621.
- [14] X. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca, L. M. Peurrung, Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite, Water Air Soil Pollution 98 (1997) 57-78.
- [15] A. Dybowska, D. A. C. Manning, M. J. Collin, T. Wess, S. Woodgate, E. Valsami-Jones, An evaluation of the reactivity of synthetic and natural apatites in the presence of aqueous metals, Science of the Total Environment 407 (2009) 2953-2965.
- [16] L. S. Miranda, G. A. Ayoko, P. Egodawatta, A. Goonetilleke, Adsorption-desorption behavior of heavy metals in aquatic environments: Influence of sediment, water and metal ionic properties, Journal of Hazardous Materials 421 (2022) 126743.
- [17] F. Subhan, S. Aslam, Z. Yan, M. Yaseen, M. Naeem, M. Ikram, A. Ali, S. Bibi, Adsorption and reusability performance of hierarchically porous silica (MMZ) for the removal of MB dye from water, Inorganic Chemistry Communications 139 (2022) 109380.
- [18] R. Novikau, G. Lujaniene, Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review, Journal of Environmental Management 309 (2022) 114685.

---

[19 ] H. A. El-saied, E. M. El-Fawal, Green superabsorbent nanocomposite hydrogels for high-efficiency adsorption and photo-degradation/reduction of toxic pollutants from waste water, *Polymer Testing* 97 (2021) 107134.

[20] A. Gouza, S. Saoiabi, M. El Karbane, Sylvie Masse, G. Laurent, A.Rami, A. Saoiabi, A.Laghzizil, T. Coradin, Oil shale powders and their interactions with ciprofloxacin, ofloxacin, and oxytetracycline antibiotics, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 25977-259851.

[21] H. Bouyarmane, I. El Hanbali, M. El Karbane, A. Rami, A. Saoiabi, S. Saoiabi, S. Masse, T. Coradin, A. Laghzizil, Parameters influencing ciprofloxacin, ofloxacin, amoxicillin and sulfamethoxazole retention by natural and converted calcium phosphates, *Journal of Hazardous Materials* 291 (2015) 38-44.

[22] H. Bouyarmane, S. Saoiabi, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Rami, M. El Karbane, Natural phosphate and its derivative porous hydroxyapatite for the removal of toxic organic chemicals, *Desalination and Water Treatment* 52 (2014) 7265 – 726910.

[23] S. EL Asri, Thèse (2009), Université Mohammed V-Rabat.

[24] H. Bouyarmane, Thèse (2014), Université Mohammed V Rabat.

[25] H. Rhaiti, A. Laghzizil, A. Saoiabi, S. El Asri, K. Lahlil, T. Gacoin, Surface properties of porous hydroxyapatite derived from natural phosphate, *Materials Chemistry and Physics*, 136 (2012) 1022-1026.

[26] S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A. Saoiabi, A. Alaoui, R. M'hamedi, Conversion of natural phosphate rock into mesoporous hydroxyapatite for heavy metals removal from aqueous solution *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362 (2010) 33-38.

[27] H. Bouyarmane, S. El Asri, A. Rami, C. Roux, M.A. Mahly, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 736-741.

- 
- [28] H. Bouyarmane, C. El Bekkali, J. Labrag, I. Es-saidi, O. Bouhnik, H. Abdelmoumen, A. Laghzizil, J-M Nunzi, D. Robert, Photocatalytic degradation of emerging antibiotic pollutants in waters by TiO<sub>2</sub>/Hydroxyapatite nanocomposite materials, *Surfaces and Interfaces* 24 (2021) 101155.
- [29] C. El Bekkali, H. Bouyarmane, M. El Karbane, S. Masse, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, Zinc oxide-hydroxyapatite nanocomposite photocatalysts for the degradation of ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics, *Colloids and Surfaces A*: 539 (2018) 364-370.
- [30] P.B. Tchounwou, A. Ishaque, J. Schneider, Cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG2) exposed to cadmium chloride, *Molecular and Cellular Biochemistry* 222 (2001) 21-28.
- [31] A. Patlolla, C. Barnes, C. Yedjou, V. Velma, P.B .Tchounwou. Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dawley rats. *Environ Toxicol.* 24(2009) 66-73.
- [32] P.B. Tchounwou , C.G. Yedjou, D. Foxx, A. Ishaque, E. Shen, Lead-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG2). *Molecular and Cellular Biochemistry* 255 (2004) 161-170.
- [33] D .Sutton, P.B. Tchounwou, N. Ninashvili, E. Shen, Mercury induces cytotoxicity, and transcriptionally activates stress genes in human liver carcinoma cells, *International Journal of Molecular Sciences* 3 (2002) 965-984.
- [34] P. Rousselot, S . Laboume , J.P. Marolleau, T. Larghero, ML. Noguera, J.C. Brouet, J.P. Femand. Arsenic trioxide and melarsoprol induce apoptosis in plasma cell lines and in plasma cells from myeloma patients, *Cancer Research* 59 (1999) 1041-1048.
- [35] WHO/FAO/IAEA. World Health Organization. Switzerland: Geneva Trace Elements in Human Nutrition and Health (1996).
- [36] S. Wang, X. Shi, Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis, *Molecular and Cellular Biochemistry* 222 (2001) 3-9.

- 
- [37] Stohs, Bagchi. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radic. Biol. Med.* 18 (1995) 321-336.
- [38] M. Abdulla , J Chmielnicka. New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. *Biol. Trace Elem. Res.* 23 (1990) 25-53.
- [39] J.J. Stevens, B. Graham, A. M. Walker, P.B. Tchounwou, C. Rogers. The effects of arsenic trioxide on DNA synthesis and genotoxicity in human colon cancer cells. *Intl J Environ Res Public Health* 7 (2010) 2018-2032.
- [40] K .Tsuzuki, M. Sugiyama, N. Haramaki, DNA single-strand breaks and cytotoxicity induced by chromate (VI), cadmium (II), and mercury (II) in hydrogen peroxide-resistant cell lines. *Environ Health Perspect.* 102 (1994) 341-342.
- [41 ] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Draft Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta, GA: 2008.
- [42] H. Dally, A. Hartwig. Induction and repair inhibition of oxidative DNA damage by nickel (II) and cadmium (II) in mammalian cells, *Carcinogenesis* 18 (1997) 1021-1026.
- [43] V .Velma, SS .Vutukuru, PB. Tchounwou . Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review. *Rev. Environ. Health* 24 (2009) 129-145.
- [44] S. Sugiyama, M. Fujisawa, T. Koizumi, S. Tanimoto, K. Kawashiro, T. Tomida, H. Hayashi, Immobilization of aqueous heavy metal cations with phosphates and sulfates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 (2003) 2419-2422.
- [45] M. Lee, I.S. Paik, I. Kim, H. Kang, S. Lee, Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2008) 208-214.
- [46] V.R. Ouhadi, R.N. Yong, N. Shariatmadari, S. Saeidijam, A.R. Goodarzi, M. Safari-Zanjan, Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 87-94.

- 
- [47] G. Macchi, D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, *Water Research* 30 (1996) 3032-3036.
- [48] A.P. Robertson, J.O. Leckie, Cation binding predictions of surface complexation models: effect of pH, ionic strength, cation loading, surface complex and model fit, *J. Colloid Interface Sci.* 188 (1997) 444-472.
- [49] E. M.Cadena, J. Garcia, T. Vidal, A.L. Torres, Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax, Influence of measuring conditions. *Cellulose* 16 (2009) 491-500.
- [50] A. Szyrnczyk, P. Fievet, M. Mullet, J., Reggiani, J. Pagetti, Comparison of two electrokinetic methods--electroosmosis and streaming potential-to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 143(1998) 189-195.
- [51] R.J. Hunter, *Zeta potential in colloid Science: principles and applications*, Academic press (2013).
- [52] A. de Almeida Neto, M. Vieira, M. da Silva, Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31 (2014) 1047-1056.
- [53] M. Vieira, A. de Almeida Neto, M. Silva, C., Nobrega, A. Melo Filho, Characterization and use of in natural and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 29 (2012) 619-634.
- [54] T. Bohli, Abdelmottale Ouederni, Nuria Fiol, Isabel Villaescusa, Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases, *C. R. Chimie* 18 (2015) 88-99.
- [55] P. Yin, Z.Wang, R. Qu, X. Liu, J. Zhang, Q.Xu, Biosorption of Heavy Metal Ions onto Agricultural Residues Buckwheat Hulls Functionalized with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 11664-11674.

- 
- [56] E. Soco, J. Kalembkiewicz, Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 581- 588.
- [57] J. Hlavay and K. Polyak, Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 71-77.
- [58] T.S. Singh and K.K. Pant, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology* 36 (2004) 139-147.
- [59] F.S. Zhang and H. Itoh, Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub> adsorbent, *Chemosphere* 65 (2006) 125-31.
- [60] E.J. Sullivan, R.S. Bowman and I.A. Legiec, Sorption of Arsenic from Soil-Washing Leachate by Surfactant-Modified Zeolite, *Journal of Environmental Quality* 32 (2003) 2387-2391.
- [61] T.M. Suzuki, M.L. Tanco, D.A.P. Tanaka, H. Matsunaga, T. Yokoyama, Adsorption characteristics and removal of oxoanions of arsenic and selenium on the porous polymers loaded with hydrous zirconium oxide, *Separation Science and Technology* 36 (2001) 103-111.
- [62] S.H. Abdel-Halim, A.M.A. Shehata, M.F. El-Shahat, Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *Water Research* 37 (2003) 1678-1683.
- [63] H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, M. Peng, Removal Mechanism of Aqueous Lead by a Novel Eco-material: Carbonate Hydroxyapatite, *J. Mat. Sci. Technol.* 23 (2007) 417-722.
- [64] S.H. Kim, H. Song, G.M. Nisola, J. Ahn, M.M. Galera, C.H. Lee, W.J. Chung, Adsorption of Lead(II) Ions using Surface-Modified Chitins, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 469-475.
- [65] M. Mouflih, A. Aklil and S. Sebti, Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *Journal of Hazardous Materials* 119 (2005) 183-188.
- [66] S. Oshima, J.M. Perera, K.A. Northcott, H. Kokusen, G.W. Stevens, Y. Komatsu, Adsorption Behavior of Cadmium(II) and Lead(II) on Mesoporous Silicate MCM-41, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 1635-1673.

- 
- [67] A. Al-Haj Ali, R. E I-Bishtawi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1999) 69-27.
- [68] T. Anitha, P.S. Kumar, K.S. Kumar, B. Ramkumar and S. Ramalingam, Adsorptive removal of Pb(II) ions from polluted water by newly synthesized chitosan-polyacrylonitrile blend: Equilibrium, kinetic, mechanism and thermodynamic approach, *Process Saf. Environ.* 98 (2015) 187-197.
- [69] D. Tilaki, R. Ali, Pakistan, Study on Removal of Cadmium from Water by Adsorption on GAC, BAC and Biofilter *J. Biol. Sci.* 7 (2004) 865-869.
- [70] J. Hizal, R. Apak, Modeling of cadmium(II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid, *Applied Clay Science* 32 (2006) 232-244.
- [71] P. Hanzlik, J. Jehlicka, Z. Weishauptova, O. Sebek, Adsorption of copper, cadmium and silver from aqueous solutions onto natural carbonaceous materials *Plant Soil Environ.* 50 (2004) 257-264.
- [72] M. Arias, M. T. Barral, J. C. Mejuto, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, *Chemosphere* 48 (2002) 1081-1088.
- [73] G. Neeraj, S. Krishnan, P.S. Kumar, K.R. Shriaishvarya, V.V. Kumar, Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids* 214 (2016) 335346.
- [74] E. Gunasundari, S. Kumar, *J. Ind. Eng. Chem.* 56 (2017) 1290.
- [75] A. Netzer, D. E. Hughes, Adsorption of copper, lead, and cobalt by activated carbon, *Water Research* 18 (1984) 927-33.

- 
- [76] A. Saravanan, P.S. Kumar and A.A. Renita, Hybrid synthesis of novel material through acid modification followed ultrasonication to improve adsorption capacity for zinc removal, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 92-105.
- [77] R. Leyva-Ramos, L. A. B. Jacome, J. M. Barron, L. F. Rubio, R. M. G. Coronado, Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B* 90 (2002) 27-38.
- [78] S. Suganya, S. Kumar, Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr(VI) ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 60 (2018) 418-430.
- [79] M. T. Aide, M. F. Cummings, The influence of pH and phosphorus on the adsorption of chromium (VI) on boehmite, *Soil Sci.* 162 (1997) 599-603.
- [80] M. Villalobos, M. A. Trotz, J. O. Leckie, Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on Goethite, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3849-385.
- [81] F. Gode, E.D. Atalay, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 152(3): (2008) 1201-1207.
- [82] G. Rojas, J. Silva, J. A. Flores, A. Rodriguez, M. Ly, H. Maldonado, Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan, *Separation and Purification Technology* 44 (2004) 31-36.
- [83] Y. Wu, S.Z. Zhang, X. Guo, H.L. Huang, Adsorption of chromium (III) on lignin, *Bioresource Technology* 99 (2008) 7709-7715.
- [84] I.G. Shibi, T.S. Anirudhan, Adsorption of Co(II) by a carboxylate-functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics, *Chemosphere* 58 (2005) 1117-1126.
- [85] B. Aguila, Q. Sun, J. Perman, L. Earl, C. Abney, R. Elzein, R. Schlaf, S. Ma, Efficient mercury capture using functionalized porous organic polymer, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1700665.

- 
- [86] D. Zhang, L. Wang, H. Zeng, P. Yan, J. Nie, V. Sharma, C. Wang, A three-dimensional 344 macroporous network structured chitosan/cellulose biocomposite sponge for rapid and selective removal of mercury(II) ions from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 363 (2019) 192-202.
- [87] W. Fu, Z. Huang, One-pot synthesis of a two-dimensional porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Poly(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>) network nanocomposite for the selective removal of Pb(II) and Hg(II) from synthetic wastewater, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018) 14785-14794.
- [88] Y. Niu, R. Qu, H. Chen, L. Mu, X. Liu, T. Wang, Y. Zhang, C. Sun, Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 278 (2014) 267-278.
- [89] C.S. Kim, J.J. Rytuba, G.E. Brown, EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides, *J. Colloid. Interf. Sci.* 271 (2004) 1-15.
- [90] X. Cao, A. Wahbi, L. Ma, B. Li, Y. Yang, Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 555-564.
- [91] S. B. Chen, Y.G. Zhu, Y. B. Ma, The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials B* 134 (2005) 74–79.
- [92] P. Zhang, J.A. Ryan, In Vitro Soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2763-2768.
- [93] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: effect of pH and organic substances, *Water Research* 37 (2003) 1619–1627.
- [94] S.H. Lin, R.S. Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactantmodified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials B* 92 (2002) 315–26.

- 
- [95] M. Arias, M. T. Barral, J. C. Mejuto, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, *Chemosphere* 48 (2002) 1081–1088.
- [96] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 283-291.
- [97] S. Andrejkovičová, A. Sudagar, J. Rocha, C. Patinha, W. Hajjaji, E. Ferreira da Silva, A. Velosa, F. Rocha, The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers, *Applied Clay Science* 126 (2016) 141-152.
- [98] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, D. Ren, Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater, *Ceramics International* 42 (2016) 13507-13518.
- [99] A. Gouza, Thèse (2017), Université Mohammed V- Rabat.
- [100] A.B. Saralegui, V. Willson, N. Caracciolo, M. N. Piol, S. P. Boeykens, Macrophyte biomass productivity for heavy metal adsorption, *Journal of Environmental Management* 289 (2021) 112398.
- [101] C. Xinde, Q. Ma Lena, R. Rhue Dean, S. Appel Chip, Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environmental Pollution* 131 (2004) 435-444.
- [102] Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials* 156 (2007) 412-420.
- [103] M. Sarioglu, O. A. May, Y. Cebeci, Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, *Desalination* 181 (2005) 303-311.
- [104] M. Prasad, H. y. Xu, S. Saxena, Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 221–229.

- 
- [105] A. Dybowska, D. A. C. Manning, M. J. Collin, T. Wess, S. Woodgate, E. Valsami-Jones, An evaluation of the reactivity of synthetic and natural apatites in the presence of aqueous metals, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 2953-2965.
- [106] M. Contestabile, G.J. Offer, R. Slade, F. Jaeger, M. Thoennes, Battery electric vehicles, hydrogen fuel cells and biofuels. Which will be the winner? *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3754-3772.
- [107] F.A. Susai, H. Sclar, Y. Shilina, T.R. Penki, R. Raman, S. Maddukuri, S. Maiti, I. C. Halalay, S. Luski, B. Markovsky, D. Aurbach, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies *Adv. Mater.* 30 (2018) 1801348.
- [108] M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.M. Tarascon, G. Karkera **et al.**, Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.* 12 (2013) 827-835.
- [109] A. Ajanovic, R. Haas, Economic and Environmental Prospects for Battery Electric- and Fuel Cell Vehicles: A Review, *Fuel Cell.* 19 (2019) 515-529.
- [110] Y. Lyu, J. Xie, D. Wang, J. Wang, Review of cell performance in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 7184–7207.
- [111] A. Gupta, A. Sil, N.K. Verma, Preparation and characterization of mixed halide systems as solid electrolyte base Indian, *J. Eng. Mater. Sci.* 11 (2004) 212-216.
- [112] P. Padma Kumar, S. Yashonath, Ionic conduction in the solid state, *J. Chem. Sci.* 118 (2006) 135.
- [113] R.C. Agarwal, R.K Gupta; Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 1131-1162.
- [114] S. Yoshikado, Y. Ito and J. M Réau, Fluoride ion conduction in  $Pb_{1-x}Sn_xF_2$  solid solution system, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 503-509.

- 
- [115] B.G. Ravi, N. Baskaran, S. Ramasamy, Effect of anion disorder on the ionic conductivity of CaF<sub>2</sub> single crystals, *Materials Chemistry and Physics* 47 (1997) 57-61.
- [116] W Puin, S Rodewald, R Ramlau, P Heitjans, J Maier, Local and overall ionic conductivity in nanocrystalline CaF<sub>2</sub>, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 159-164.
- [117] G. Karkera, M. A.Reddy, M. Fichtner, Recent developments and future perspectives of anionic batteries, *Journal of Power Sources* 481 (2021) 228877.
- [118] M. H. Bocanegra-Bernal et S. Díaz de la Torre, Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 4947-4971.
- [119] M.Ni, M.K. H. Leung, D. Y. C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2337-2354.
- [120] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262.
- [121] R. Berthelot, D. Carlier, and C. Delmas, Electrochemical Investigation of the P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Phase Diagram, *Nature Materials* 10 (2011) 74–80.
- [122] H. Yoshida, N.Yabuuchi, S.Komaba, NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as High Energy and Power Positive Electrode for Na-Ion Batteries, *Electrochemistry Communications* 34 (2013) 60-63.
- [123] M.H. Han et al., A Comprehensive Review of Sodium Layered Oxides: Powerful Cathodes for Na-Ion Batteries, *Energy and Environmental Science* 8 (2015) 81-102.
- [124] D. Kundun E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015) 3431–3448.
- [125] R.A. Shakoob, D.-Hwa Seo H. Kim, Y.U. Park, J. Kim, S.W. Kim, H. Gwon, S. Lee, K. Kang, , A Combined First Principles and Experimental Study on Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> for Rechargeable Na Batteries, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 20535-42051.

---

[126] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier (1994).

[127] A. Vincent, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de l'Université de Tours, Tours (2006).

[128] L. Zhang, H. Quan He, H. Wu, C.Z. Li, S.P. Jiang, Synthesis and characterization of doped  $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26.5}$  (A=Ca, Sr, Ba) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 6862-6874.

[129] A. Laghzizil, A. Bouhaouss, P. Barboux. R. Morineau J. Livage, Mixed ionic conductivities in sodium fluoroapatites, Solid State Ionics 67 (1993) 137.

[130] A. Laghzizil, A. Bouhaouss, M. Ferhat, P. Barboux. R. Morineau, J. Livage, Adv. Mat. Res. 1-2 (1994) 479.

[131] A. Laghzizil, S. El Hajjaji, A. Bouhaouss, M. Ferhat, Ionic conductivities of lithium fluorapatites, Solid State Ionics 126 (1999) 245-250.

[132] A. Rout, S. Agrawal, Influence of erbium doping on conduction behaviour of  $\text{Y}_{6-x}\text{Sr}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  fluorapatite ceramic prepared by solution combustion method, Ceramics International 46 (2020) 7912-7921.

[133] K. Boughzala, M. Debbichi, H. Njema, K. Bouzouita, Rietveld refinement, electronic structure and ionic conductivity of  $\text{Sr}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  and  $\text{Sr}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  ceramics, Journal of Solid State Chemistry 239 (2016) 84-90.

[134] B. Sghir, E.K. Hlil, A. Laghzizil, F.Z. Boujral, R. Cherkaoui El Moursli, D. Fruchart, Structure electronic and ionic conductivity study versus Ca content in  $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  apatites, Materials Research Bulletin 44 (2009) 1592-1595.

[135] K. Boughzala, K. Bouzouita, Synthèse et caractérisation de strontium–calcium–lanthane apatites  $\text{Sr}_{7-x}\text{Ca}_x\text{La}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$   $0 \leq x \leq 2$ , Comptes Rendus Chimie 18 (2015) 858-866.

[136] G. C. Maiti, F. Freud, Influence of fluorine substitution on the proton conductivity of hydroxyapatite, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. (1981) 949.

- 
- [137] K. Yamashita, H. Owada, T. Umegaki, T. Kanazawa, T. Futagami, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 660.
- [138] H.D. Hartog, *Physic State sol.* 53 B (1972) 20.
- [139] L. Shen, J. Yang, G. Liu, M. Avdeev, X. Yao, High ionic conductivity and dendrite-resistant NASICON solid electrolyte for all-solid-state sodium batteries, *Materials Today Energy* 20(2021)100691.
- [140] D. Chen, F. Luo, W.Zhou, D. Zhu, Influence of Nb<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Y<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> doped Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> solid electrolyte on its conductivity, *Journal of Alloys and Compounds* 757(2018)348-355.
- [141] E. Antolini, Preparation and properties of Li<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998)1405-1411.
- [142] B. W. Byles, E. Pomerantseva, Effect of 1D diffusion channel size and ionic content on Li<sup>+</sup> ion and Na<sup>+</sup> ion diffusion in tunnel manganese oxides, *Materialia* 15 (2021)101013.
- [143]: M. Mehnaoui, R.Ternane, A. Madani, M. Trabelsi-Ayadi, Solution solide d'apatites de plomb, d'argent et de sodium : synthèse, caractérisation structurale et propriétés électriques, *J. Phys. IV France* 122 (2004) 135-140.
- [144] A. Rout, S. Agrawal, Investigation of electrical conduction in Ca<sub>6-x</sub>Na<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>:xEu<sup>3+</sup> ceramic by complex impedance and electric modulus spectroscopy, *Ceramics International* 47 (2021) 7032-7044.
- [145] M. Slansky, *Géologie des phosphates*, Bureau de recherches Géologiques et minières , Mémoire du BRGM n°114 (1980).
- [146] M. Ettoumi, M. Jouini, C.Neculita, S. Bouhlel, L. Coudert, I. Haouech, M. Benzaazoua, Characterization of Kef Shfeir phosphate sludge (Gafsa, Tunisia) and optimization of its dewatering, *Journal of Environmental Management* 254 (2020) 109801.

- 
- [147] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Alaoui, A. Saoiabi, R. M'Hamdi, K. EL Abbassi, A.Hakam, Structure and thermal behaviours of Moroccan phosphate rock, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 95 (2009) 15-19.
- [148] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebti, Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *J. Hazard. Mater. B* 119 (2005) 183-188.
- [149] A. Aouad, M. Benchanâa, A. Mokhlisse, A. Arafan, Study of thermal behaviour of organic matter from natural phosphates (Youssofia -Morocco), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 70 (2002) 593-603.
- [150] M. Vignoles-Montrejaud, G. Bonel, G. Bacquet. Étude physico-chimique des apatites carbonatées phospho-calciques semblables à la francolite, *Bulletin de Minéralogie*, 105 (1982) 307-311.
- [151] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solide systems - with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1995) 603–619.
- [152] L. Wu, F. Willis, P. W. Schindler, Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 147 (1991) 178-185.
- [153] C. El Bekkali, Thèse (2021), Université Mohammed V - Rabat Maroc
- [154]:A. Rais, K. Rajeev, and H. Shaziya, Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arabian Journal of Chemistry* 5 (2012) 353-359.
- [155] I.S. Harding, N. Rashid, K.A. Hing, Surface charge and the effect of excess calcium ions on the hydroxyapatite surface, *Biomaterials* 26 (2005) 6818-6826.
- [156] G.A .Parks, Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction, *Mineral-water interface geochemistry*, par M.F. Hochella, A.F. White, *Reviews in mineralogy*, Mineralogical Society of America, Washington 23 (1990) 133-176.

- 
- [157] H. Hamdali, A. Smirnov, C. Esnault, Y. Ouhdouch, M.J. Virolle, Physiological studies and comparative analysis of rock phosphate solubilization abilities of Actinomycetales originating from Moroccan phosphate mines and of *Streptomyces lividans*, *Applied Soil Ecology* 44 (2010) 24-31.
- [158] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K. El Abassi, R. M'hamdi, T. Coradin, A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Colloids and Surfaces A* 35 (2009) 73-78.
- [159] H. Bouyarmane, A. Gouza, S. Masse, S. Saoiabi, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, Nanoscale conversion of chlorapatite into hydroxyapatite using ultrasound irradiation, *Colloids and Surfaces A* 495 (2016) 187-192.
- [160] Y.S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes; *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [161] L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi, K. Lahlil, Crystallinity and fluorine substitution effects on the proton conductivity of porous hydroxyapatites, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 134-138.
- [162] M. Wang, R. Qian, M. Bao, C. Gu, P. Zhu, Raman, FT-IR and XRD study of bovine bone mineral and carbonated apatites with different carbonate levels, *Materials Letters*, 210 (2018) 203-206.
- [163] H. Yu, H. Zhang, X. Wang, Z. Gu, X. Li, F. Deng, Local structure of hydroxyl-peroxy apatite: A combined XRD, FT-IR, Raman, SEM, and solid-state NMR study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1863-1871.
- [164] S. Targonska, K. Szyszka, A. Watras, R. J. Wiglusz, Influence of the fluorine ion content on luminescence properties of the  $\text{Eu}^{\text{II+}/\text{III+}}$ -doped silicate-substituted apatite, *Journal of Alloys and Compounds* 911 (2022) 164985.
- [165]:A.M. Pietak, J.W Reid, M.J. Stott, M. Sayer, Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics, *Biomaterials* 28 (2007) 4023-4032.

- 
- [166] A. Laghzizil, N. Elhrech, O. Britel, A. Bouhaouss, M. Ferhat, Removal of fluoride from moroccan phosphate and synthetic fluoroapatites, *Journal of Fluorine Chemistry* 101 (2000) 69-73.
- [167] A. Piotrowski, V. Kahlenberg, R.X. Fischer, The Solid Solution Series of the Sulfate Apatite System  $\text{Na}_{6.45}\text{Ca}_{3.55}(\text{SO}_4)_6(\text{F}_x\text{Cl}_{1-x})_{1.55}$ , *Journal of Solid State Chemistry* 163 (2002) 398-405.
- [168] F. Nouri, M. Trabelsi-Ayadi, R. Ternane, Synthesis and ionic conductivity of phosphate-sulfate fluorapatites  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$  ( $x=0, 3, 6$ ), *Materials Science and Engineering: B*, 282 (2022) 115786.
- [169] L. O. Kislovskij, R. C. Knubovets, *Zap. Vses. Mineral.obsh.* 99 (1970) 607.
- [170] N. Lero, E. Bres, Structure and substitutions in fluorapatites Europeans cells and *Materials* 2 (2001) 36-48.
- [171] J. Ross Macdonald, Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 223 (1987) 25-50.
- [172] K. Mozaffari, L. Liu, P. Sharma, Theory of soft solid electrolytes: Overall properties of composite electrolytes, effect of deformation and microstructural design for enhanced ionic conductivity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 158 (2022) 104621.
- [173] A.J. Bhattacharyya, S. Tarafdar, T.R. Middya, Effective medium theory for ionic conductivity in polycrystalline solid electrolytes, *Solid State Ionics* 95(1997) 283-288.
- [174] I. Es-saidi, J. Labrag, A. Laghzizil, J.-M. Nunzi, Electrical and dielectric behaviors of thermally treated phosphate minerals, *Solid State Sciences* 111 (2021) 106440.
- [175] A. Laghzizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente, J. Macquete, Comparison of Electrical Properties between Fluoroapatite and Hydroxyapatite Materials, *Journal of Solid State Chemistry* 156 (2001) 57-60.

---

[176] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 821-828.

[177] W. Liu, S. Yamaguchi, T. Tsuchiya, S. Miyoshi, K. Kobayashi, W. Pan, Sol–gel synthesis and ionic conductivity of oxyapatite-type  $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$ , *Journal of Power Sources* 235 (2013) 62-66.

---

## Mes publications (Indexés dans Scopus)

---

**1<sup>er</sup> Auteur :** 1°) I. Es-saidi, A. Oulguidoum, C. El Bekkali, H. Bouyarmane, A. Laghzizil, J.-M. Nunzi, Characterization and valorization of natural phosphate in removing of heavy metals and toxic organic species from water, *Journal of African Earth Sciences*, Volume 173, 2021, 104022, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.104022>.

2°) I. Es-saidi, J. Labrag, A. Laghzizil, J.M. Nunzi, Electrical and dielectric behaviors of thermally treated phosphate minerals, *Solid State Sciences*, Volume 111, 2021, 106440, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106440>.

3°) I. Es-saidi, J. Labrag, A. Laghzizil, K. Dânoun, J.-M. Nunzi, M. Zahouily, Na-doping approach for conductivity enhancement of natural phosphate derived fluorapatites, *European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022) 58 (indexed in Scopus) .

---

**Co-auteur :** 4°) A. Oulguidoum, J. Labrag, M. Abbadi, I. Essaidi, C. El Bekkali, A. Laghzizil, Synthesis and properties of Ag<sub>2</sub>S-Hydroxyapatite nanocomposite materials, *Materials Today: Proceedings*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.149>.

5°) H. Bouyarmane, C. El Bekkali, J. Labrag, I. Es-saidi, O. Bouhnik, H. Abdelmoumen, A. Laghzizil, J-M Nunzi, D. Robert, Photocatalytic degradation of emerging antibiotic pollutants in waters by TiO<sub>2</sub>/Hydroxyapatite nanocomposite materials, *Surfaces and Interfaces*, Volume 24, 2021, 101155, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101155>.

6°) J. Labrag, C. El Bekkali, I. Es-saidi, H. Bouyarmane, A. Laghzizil, M. Khamar, D. Robert, A comparative study of the photocatalytic efficiency of metal oxide/hydroxyapatite nanocomposites in the degradation kinetic of ciprofloxacin in water *E3S Web of Conferences* 150 (2020) 02006; <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20 E3S> .

7°) K. Bouiahya, I. Es-saidi, C. El Bekkali, A. Laghzizil, D. Robert, J.M. Nunzi, A. Saoiabi, Synthesis and properties of alumina-hydroxyapatite composites from natural phosphate for phenol removal from water, *Colloid and Interface Science Communications*, Volume 31, 2019, 100188, <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100188>.

---

